

Vi-fama

PATENTE DE INVENÇÃO Nº. 86320

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

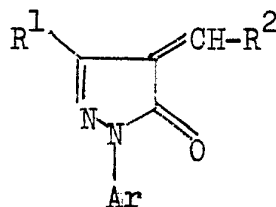
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO HERBICIDA E/OU FUNGICIDA CONTENDO DERIVADOS DE PIRAZOLINO-5-ONA SUBSTITUÍDOS, E DE NOVOS DERIVADOS DE PIRAZOLINO-5-ONA SUBSTITUÍDOS"

que apresenta

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial, com sede em 5090 Leverkusen, República Federal da Alemanha

RESUMO

A invenção refere-se ao processo para a preparação de composições herbicidas e/ou fungicidas com base em derivados de pirazolino-5-ona substituídos de fórmula (I)



em que

R^1 , R^2 e Ar têm os significados indicados nas reivindicações, caracterizado por se misturar 0,1 a 95 partes em peso de substância activa com 99,9 a 5 partes em peso de substâncias auxiliares sólidas ou líquidas que eventualmente contêm uma substância tensioactiva.

Os derivados de pirazolino-5-ona substituídos da fórmula (I) são em parte conhecidos e a invenção refere-se ainda aos processos para a preparação dos derivados de pira-

zolino-5-ona substituídos novos fazendo reagir derivados de 4-(N,N-dimetilaminometileno)-pirazolino-5-ona apropriados com amoníaco ou com hidroxilaminas ou aminas apropriadas. Também se pode fazer reagir derivados de 4-(formil)-pirazolino-5-ona apropriados com aminas apropriadas.

A presente invenção refere-se à utilização de derivados substituídos de pirazolino-5-ona, parte dos quais são conhecidos, como herbicidas e fungicidas, a novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona e ao processo para a sua preparação.

Já se sabia que pirazolino-5-onas substituídas, como por exemplo a 4-(cianometiloximino)-3-metil-1-fenil-pirazolino-5-ona, possuem propriedades fungicidas, (Ver EP-OS 0166171).

Também já se sabia que pirazolino-5-ona substituídas como por exemplo o 4-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dimetilpirazol-5-il-7-4-metilfenilsulfonato, possuem propriedades herbicidas (ver DE-OS 2513750).

A acção destes compostos porém, especialmente para baixas doses e concentrações de utilização, nem sempre é completamente satisfatória em todos os campos de aplicação.

Também já são conhecidos derivados de 1-(4-clorofenil)-pirazolino-5-ona, como por exemplo 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-piperidinometileno-pirazolino-5-ona, 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-morfolino-metileno-pirazolino-5-ona, 1-(4-clorofenil)-4-4-(fluorfenilamino)-metileno-7-3-metil-pirazolino-5-

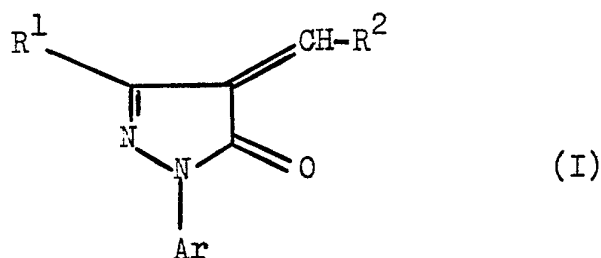
-ona, 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-aminometileno-pirazolino-5-ona e 1-(2-etilfenil)-3-metil-4-aminometileno-pirazolino-5-ona. Estes compostos têm entre outras uma acção antiinflamatória e fungicida forte, mas também é mencionada uma acção herbicida contra ervas daninhas dicotiledóneas (ver Kreuzberger et al, Arch. Pharm. (Weinheim) 319, 865-871 (1986) e 318, 89-91 (1985)).

São igualmente conhecidos derivados de 4-aminometileno-pirazolino-5-ona, como por exemplo 1-(4-bromofenil)-3-metil-4-metilamino-metileno-pirazolino-5-ona, que são descritos como complexantes (ver Alam et al, Zh. Org. Khim. 1977, (4), 863-868 (Russ.)) ou 3-metil-4-clorofenil-aminometileno-pirazolino-5-onas com as quais foram realizadas ensaios estruturais (ver Jean E. Rockley et al, Aust. J. Chem. 1981, 34 (5), 1117-1124 (Ingl.)).

Também é conhecida a 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-anilinometileno-pirazolino-5-ona como composto de partida para a preparação de complexos de níquel de azinas (ver EP ... 0 020 299).

É igualmente conhecida a 1-fenil-3-(4-metoxifenil)-4-N,N-dimetilaminometilideno-pirazolino-5-ona como composto de partida para a preparação de produtos farmacêuticos (ver GB 887 509).

Descobriu-se agora que os derivados substituídos de pirazolino-5-ona, dos quais parte são conhecidos, de fórmula (I)



— em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, ou alcenilo ou alcínilo eventualmente substituídos, halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfinilalquilo, alcoxicarbonilalquilo, dialcoxi(tio)fosforilalquilo, os radicais arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo, cada um eventualmente substituído, ou um heterociclo eventualmente substituído, ou heterociclilalquilo, ou os grupos $-NH-COR^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$, em que

R^{10} e R^{11} , cada um independentemente do outro, representam alquilo ou arilo,

R^2 representa os grupos $-NHR^3$, $-NR^4R^5$ ou $-NHR^6$, em que

R^3 representa hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, alcenilo, halogenoalcenilo, alcoxialquilo, aralquilo eventualmente substituído ou arilo eventualmente substituído,

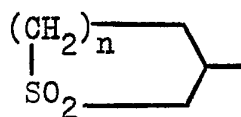
R^4 representa alquilo,

R^5 representa alquilo ou

R^4 e R^5 conjuntamente com o átomo de azoto ao qual estão ligados representam um anel heterocíclico que pode conter outros heteroátomos,

R^6 representa hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, alcenilo, halogenoalcenilo, ou aralquilo eventualmente substituído e

Ar representa arilo eventualmente substituído, um heterociclo eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, ou o grupo

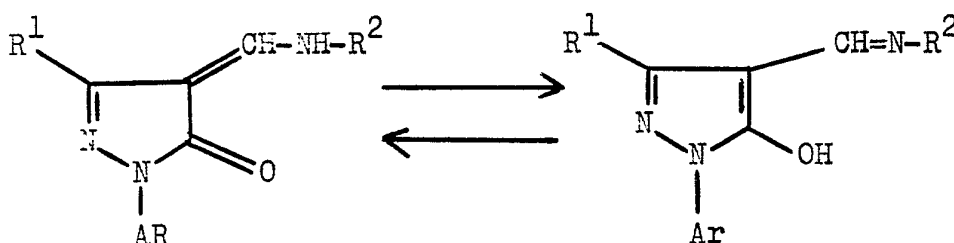


em que

n representa os números 1 ou 2, e os seus sais, exceptuados os compostos 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-piperidino-metileno-pirazolino-5-ona, 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-morfolino-metileno-pirazolino-5-ona, 1-(4-clorofenil)-4-(4-(fluorfenilamino)-metileno)-3-metil-pirazolino-5-ona e 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-aminometileno-pirazolino-5-ona (ver Kreuzberger, A. e Kolter, K., Arch. der Pharm. 319, 10, 865-871, (1986)), possuem fortes propriedades herbicidas e fungicidas.

Os compostos de fórmula (I) podem ocorrer como isómeros geométricos (isómeros E/Z) ou misturas de isómeros de diversas composições. Reivindicam-se no âmbito da invenção a utilização tanto dos isómeros puros como também das misturas de isómeros.

Adicionalmente alguns dos compostos de fórmula (I) podem também ocorrer em equilíbrio tautomérico:



Adiante, por simplicidade, refere-se sempre a utilização de compostos de fórmula (I), entendendo-se no entanto abrangidos tanto os compostos puros como também as suas misturas com diversas proporções de compostos tautoméricos.

Surpreendentemente, os derivados de pirazolino-5-ona substituídos, em parte conhecidos, de fórmula (I), para uma correspondente concentração de aplicação, apresentam melhores propriedades fungicidas do que o composto já conhecido da técnica.

4-(cianometiloximino)-3-metil-1-fenil-pirazolino-5-ona, que é uma substância activa constitucionalmente semelhante e com o mesmo tipo de acção. Além disso os derivados substituídos de pirazolino-5-ona, em parte conhecidos, de fórmula (I), para as correspondentes concentrações de aplicação, manifestam também melhores propriedades herbicidas do que a do composto já conhecido da técnica, 7-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dimetil-pirazol-5-il-7-4-metilfenilsulfonato, o qual é uma substância activa constitucionalmente semelhante e com o mesmo tipo de acção.

Os derivados substituídos de pirazolino-5-ona utilizáveis de acordo com a invenção são genericamente definidos pela fórmula (I).

Preferivelmente, são utilizados os compostos de fórmula (I), em que,

R^1 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 7 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular átomos de fluor e cloro, alcenilo e alcinilo possuindo cada um 2 a 6 átomos de carbono, cada um eventualmente substituído, mencionando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, e mencionando-se como substituintes de fenilo os substituintes de arilo indicados para Ar; R^1 representa ainda halogenoalce-
nilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular fluor e cloro, alcoxi com 1 a 8 átomos de carbono, alcoxialquilo tendo cada um 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo possuindo cada um 1 a 8 átomos de

carbono nas partes alquilo individuais, alcóxicarbonilalquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo e 1 a 4 átomos de carbono na parte alcoxí, um heterociclo de 5 ou 6 membros, eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, especialmente furanilo, tienilo; furanilmetilo, tienilmetilo, ou

R^1 representa ainda arilo, arilalquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo, possuindo cada um 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo e eventualmente 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, cada um eventualmente substituído na parte arilo 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de arilo os substituintes de arilo indicados para Ar; R^1 representa também os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$, em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente do outro representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

R^2 representa os grupos $-NHR^3$, $-NR^4R^5$ ou $-NHR^6$, em que

R^3 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 6 átomos de carbono e 1 a 12 átomos de halogénio iguais ou diferentes, como em particular átomos de fluor e cloro, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 12 átomos de carbono, halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogénio iguais ou diferentes, como em particular átomos de fluor e cloro, alcoxialquilo, tendo em cada caso 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo ou alcoxí, representa aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, que pode ter cadeia linear ou ramificada, e 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo, eventualmente substituídos 1 ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, arilo com 6 a 10 átomos de carbono eventualmente substituído 1 até 5 vezes por subs-

tituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de arilo em cada caso: halogéneo, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono e dialquilamino tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono e halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono,

R⁴ representa alquilo com 1 a 6 átomos de carbono,

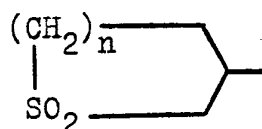
R⁵ representa alquilo com 1 a 6 átomos de carbono ou

R⁴ e R⁵ conjuntamente com o átomo de azoto ao qual estão ligados formam um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros que pode conter como outros heteroátomos enxofre, oxigénio e/ou azoto,

R⁶ representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 6 átomos de carbono e 1 a 12 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular átomos de fluor ou cloro, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 12 átomos de carbono, halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular átomos de fluor e cloro, aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo e 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo, eventualmente substituído 1 ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de arilo halogéneo. alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e nitro, e

Ar representa arilo com 6 a 10 átomos de carbono, eventualmente substituído uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, em particular fenilo ou naftilo, mencionando-se como substituintes de arilo: halogéneo; ni-

tro; ciano; carboxilo; alcóxicarbonilo com 1 a 4 átomos de carbono, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcoxí com 1 a 4 átomos de carbono; ou alquiltio com 1 a 4 átomos de carbono; alciniloxi com 3 a 6 átomos de carbono; halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalcoxí com 1 a 4 átomos de carbono ou halogenoalquiltio com 1 a 4 átomos de carbono possuindo cada um 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo com 1 a 4 átomos de carbono e halogenoalquilsulfonilo com 1 a 4 átomos de carbono tendo cada um 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; e dialquilamino com 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo; um heterociclo aromático de 6 membros, eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, contendo o heterociclo pelo menos um átomo de azoto e citando-se como substituintes os substituintes de arilo indicados anteriormente para Ar, ou o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2, e os seus sais, excepto os compostos enumerados no caso da fórmula (I).

Muito preferivelmente utilizam-se de acordo com a invenção os compostos de fórmula (I) nos quais

R^1 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e de cloro, alcenilo e alcinilo tendo cada um 2 a 4 átomos de carbono e estan-

do cada um eventualmente substituído, indicando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes e mencionando-se como substituintes de fenilo os substituintes de arilo indicados para Ar; R^1 representa ainda halogenoalcenilo com 3 ou 4 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente fluor e cloro, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi-alquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono em cada uma das partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alcoxicarbonilalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono na parte alcoxi e 1 ou 2 átomos de carbono na parte alquilo, um heterociclo de 5 ou 6 membros eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, em particular furanilo, tienilo; furanilmetilo, tienilmetilo, ou

R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo, fenoxietilo, feniltiometilo ou feniltioetilo, cada um eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo em cada caso os substituintes de fenilo mencionados para Ar; R^1 representa ainda os grupos $-NH-COR^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$, em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente do outro representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

R^2 representa os grupos $-NHR^3$, $-NR^4R^5$ ou $-NHOR^6$, em que,

R^3 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular átomos de fluor e cloro, alcenilo de cadeia linear ou ramificada possuindo 2 a 6 átomos de carbono, halogenoalce-

nilo com 2 a 4 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular átomos de fluor e cloro, alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono nas partes alcoxi ou alquilo, fenilalquilo com 1 a 3 átomos de carbono na parte alquilo de cadeia linear ou ramificada e eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, fenilo eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo em cada caso: halogéneo, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 ou 2 átomos de carbono e dialquilamino tendo em cada caso 1 ou 2 átomos de carbono em cada parte alquilo, alcoxi com 1 a 2 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono,

R⁴ representa alquilo com 1 a 4 átomos de carbono,

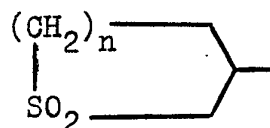
R⁵ representa alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou

R⁴ e R⁵ conjuntamente com o átomo de azoto ao qual estão ligados formam um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros que pode conter como outros heteroátomos oxigénio, enxofre e/ou azoto,

R⁶ representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular átomos de fluor e cloro, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 6 átomos de carbono, halogenoalcenilo com 2 ou 3 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, fenilalquilo com 1 a 3 átomos de carbono na parte alquilo eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo halogéneo, alquilo com 1 ou 2 átomos de

carbono, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono e nitro,

Ar representa fenilo eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo halogéneo; nitro; ciano; carboxilo; alcóxicarbonilo com 1 a 3 átomos de carbono; alquilo, alcoxí com 1 a 3 átomos de carbono; alquiltio com 1 a 3 átomos de carbono, alciniloxi com 3 ou 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono, halogenoalcoxí ou halogenoalquiltio tendo cada um 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo e halogenoalquilsulfonilo tendo cada um 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, e dialquilamino com 1 a 3 átomos de carbono em cada parte alquilo, um heterociclo aromático de 6 membros eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado com um anel, contendo o heterociclo pelo menos um átomo de azoto e mencionando-se como substituintes os substituintes de fenilo indicados anteriormente para Ar; ou o grupo



em que

n tem o valor 1 ou 2, e os seus sais, excepto os compostos já mencionados para a fórmula (I).

Muito especialmente de preferência utilizam-se compostos de fórmula (I) de acordo com a invenção nos quais

R^1 representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo, trifluormetilo, vinilo, alilo, butenilo, propargi-

lo, 2-fenilvinilo, cloroalilo, metoxi, etoxi, metoximetilo, etoximetilo, metiltiommetilo, etiltiommetilo, metilsulfonilmetilo, metilsulfoniletilo, etilsulfonilmetilo, etilsulfoniletilo, metilsulfinilmetilo, metilsulfiniletilo, etilsulfinilmetilo, etilsulfoniletilo, furanilo, furanilmetilo, tienilo, tienilmetilo, piridilo, feniltio, etoxycarbonilmetilo, metoxycarbonilmetilo,

R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo ou feniltiommetilo, cada um eventualmente substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo em cada caso os substituintes de fenilo indicados para Ar; R^1 representa ainda os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$, em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente do outro representam metilo, etilo ou fenilo,

R^2 representa os grupos $-NHR^3$, $-NR^4R^5$ ou $-NHOR^6$, em que

R^3 representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, trifluormetilo, 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, propenilo, metoximetilo, metoxietilo, metoxipropilo, etoximetilo, etoxietilo, 3-cloroalilo, α -metilbenzilo, fenilo eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo: fluor, cloro, metilo, metoxi, etoxi, trifluormetilo, trifluoretilo, dimetilamino,

R^4 representa metilo ou etilo,

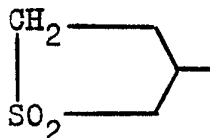
R^5 representa metilo ou etilo, ou

R^4 e R^5 conjuntamente com o átomo de azoto ao qual estão ligados representam piperidinilo, piperazinilo, morfolinilo ou tiomorfolinilo,

R^6 representa hidrogénio, metilo, etilo, isopropilo, tri-

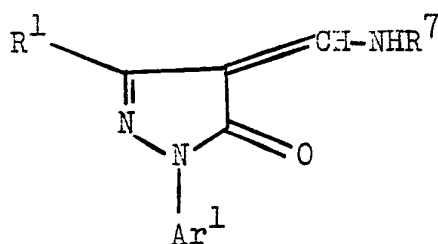
fluormetilo, 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, propenilo, 3-cloroalilo, benzilo, eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo fluor, cloro, metilo, etilo, trifluormetilo e nitro, e

Ar representa fenilo eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo: fluor, cloro, nitro, ciano, carboxilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, propargiloxi, trifluormetilo, 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, metiltio, etiltio, trifluormetoxi, trifluormetiltio, fenilo, metilsulfonilo, trifluormetilsulfonilo; dimetilamino, dietilamino, e ainda piridilo, benzotiazolilo ou benzoxazolilo, cada um substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes nitro, cloro, ciano, trifluormetilo, metilo, etilo, metoxi, etoxi e trifluormetoxi, ou o grupo



e os seus sais, exceptuando os compostos que foram excluídos para a fórmula (I).

Alguns dos compostos de fórmula (I) utilizáveis de acordo com a invenção ainda não foram descritos, estando neste caso (compostos novos) os derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ia)



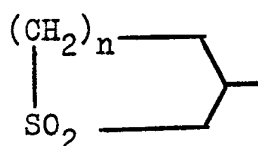
(Ia)

em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, ou alcenilo e alcinilo cada um eventualmente substituído, citando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes e mencionando-se como substituintes de fenilo os substituintes de arilo indicados para Ar; R^1 representa ainda halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfinilalquilo, alcoxicarbonilalquilo ou dialcoxi(tio)-fosforilalquilo, representa arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo cada um eventualmente substituído, ou um heterociclo eventualmente substituído ou heterociclilalquilo, ou os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$ em que R^{10} e R^{11} , cada um independentemente do outro, representa alquilo ou arilo,

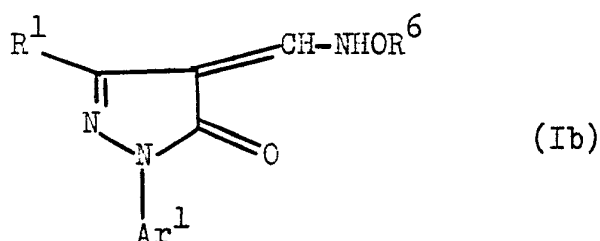
R^7 representa alquilo, halogenoalquilo, alcenilo, halogenoalcenilo, alcoxialquilo, aralquilo eventualmente substituído, ou arilo eventualmente substituído, e

Ar^1 representa arilo substituído, um heterociclo eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, ou o grupo



n representa os números 1 ou 2, e os seus sais, exceptuados os compostos 1-(4-bromofenil)-3-metil-4-metil-amino-metilideno-pirazolino-5-ona [ver Alam. L. V.; Kvitko, J. Ya.; El'tsov, A. V.; Zh. Org. Khim. 1977, 13(4), 863-87 e 1-(4-clorofenil)-4-[(4-fluorfenilamino)-metileno]-3-metil-pirazolino-5-ona [ver Kreutzberger, A. e Kolter, K., Arch. Pharm., 319, 10, 865-871, 1986]7.

Descobriram-se ainda os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ib)



em que

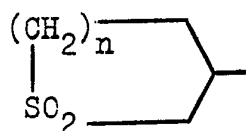
R¹ representa hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, ou alcenilo ou alcinilo cada um eventualmente substituído, halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfinilalquilo, alcoxicarbonilalquilo, dialcoxi(tio)fosforilalquilo, representa arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo, cada um eventualmente substituído, ou um heterociclo eventualmente substituído, ou heterociclilalquilo, ou os grupos -NH-CO-R¹⁰ ou -CO-O-R¹¹ em que

R¹⁰ e R¹¹, cada um independentemente um do outro, representam alquilo ou arilo,

R⁶ representa hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, alcenilo, halogenoalcenilo ou aralquilo eventualmente substituído, e

Ar¹ representa arilo substituído, um heterociclo eventualmente

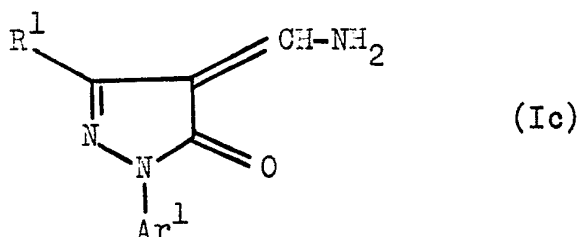
substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, ou o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2, e os seus sais.

Também são compostos novos os derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ic)

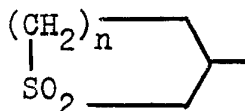


em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, representa alcenilo ou alcinilo cada um eventualmente substituído halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfinilalquilo, alcoxicarbonilalquilo, dialcoxi(tio)fosforilalquilo, representa arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo, cada um eventualmente substituído, ou um heterociclo eventualmente substituído, ou heterociclilalquilo, ou os grupos $-NH-CO-R^{10}$, ou $-CO-O-R^{11}$, em que R^{10} e R^{11} cada um independentemente um do outro, representam alquilo ou arilo,

Ar^1 representa arilo substituído, um heterociclo eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, ou

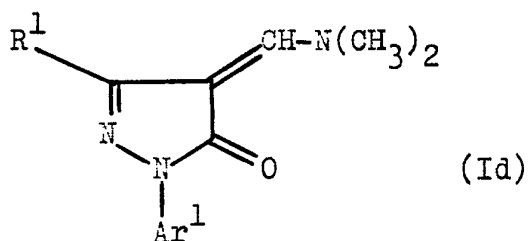
o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2, e os seus sais, exceptuados os compostos 4-aminometileno-1-(2-etil-fenil)-3-metil-pirazolino-5-ona [ver Kreutzberger, A. e Kolter, K., Arch. Pharm. 318, 89-91 (1985)]⁷ e 4-aminometileno-1-(4-clorofenil)-3-metil-pirazolino-5-ona [Ver Kreutzberger, A. e Kolter, K.; Arch. Pharm. 319, 865-871 (1986)]⁷.

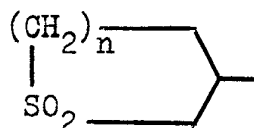
Também ainda não foram descritos os derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Id)



em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, ou alcenilo ou alcinilo cada um eventualmente substituído, halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfinilalquilo, alcoxicarbonilalquilo, dialcoxi(tio)fosforilalquilo, representa arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo cada um eventualmente substituído, ou um heterociclo eventualmente substituído, ou heterociclilalquilo ou os grupos $-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^{10}$, ou $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{11}$ em que R^{10} e R^{11} independentemente um do outro representam arilo ou alquilo, e

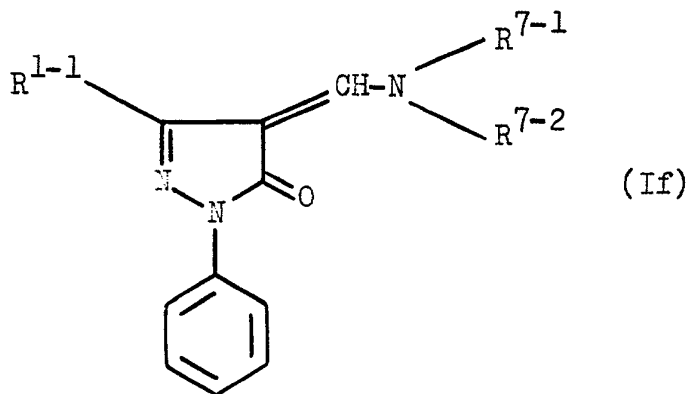
Ar^1 representa arilo substituído, um heterociclo eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel ou o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2, e os seus sais, exceptuados os compostos 1-(4-nitrofenil)-3-metil-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona, 1-(4-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona e 1-(3-trifluormetilfenil)-3-fenil-4-N,N-dimetilaminometilideno-pirazolino-5-ona.

Também ainda não foram descritos os derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (If)

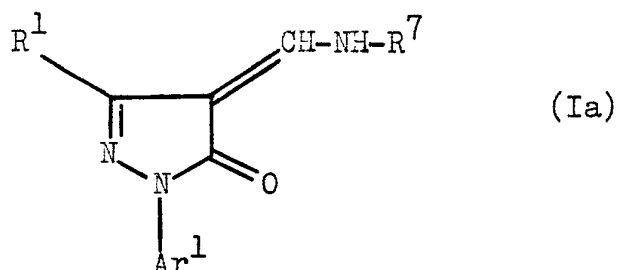


em que

R^{1-1} representa alcoxi, dialcoxi(tio)fosforilalquilo, alce-
nilo eventualmente substituído, arilo substituído, aral-
quilo eventualmente substituído, furanilalquilo ou tie-
nilalquilo cada um eventualmente substituído, um hete-
rociclo eventualmente substituído ou o grupo $-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^{10}$
em que

- R^{10} representa alquilo ou fenilo,
- R^{7-1} representa hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, alcenilo, halogenoalcenilo, alcoxialquilo, aralquilo eventualmente substituído ou arilo eventualmente substituído e
- R^{7-2} representa hidrogénio ou metilo, com excepção do composto 1-fenil-3-(4-metoxifenilo)-4-N,N-dimetilaminometilideno-pirazolino-5-ona (GB 887509).

Descobriu-se também que os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ia)



em que

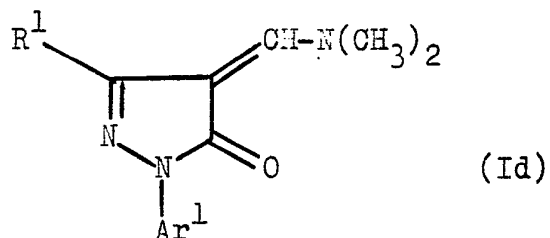
R^1 , Ar^1 e R^7 têm os significados indicados acima, com excepção dos compostos anteriormente citados para a fórmula (Ia), são obtidos fazendo-se reagir aminas de fórmula (II)



em que

R^7 tem o significado acima indicado,

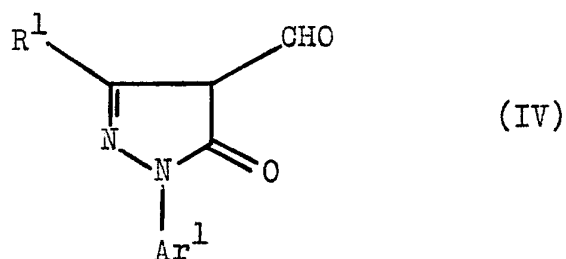
ou com os novos derivados de 4-(dimetilamino-metilideno)-pirazolino-5-ona, também compostos pertencentes à invenção, de fórmula (Id)



na qual

R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima,
eventualmente na presença de diluentes ou

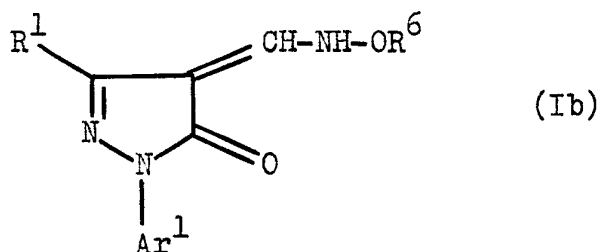
β) com derivados de 4-formil-pirazolino-5-ona de fórmula (IV)



em que

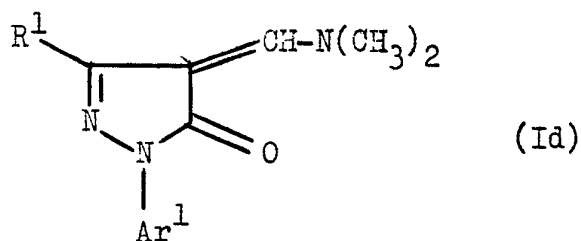
R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima,
eventualmente na presença de diluentes.

Descobriu-se também que os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ib)



em que

R^1 , R^6 e Ar^1 têm os significados indicados acima, são obtidos fazendo-se reagir os derivados de 4-(dimetilamino-metilideno)-pirazolino-5-ona, de acordo com a invenção, de fórmula (Id)



em que

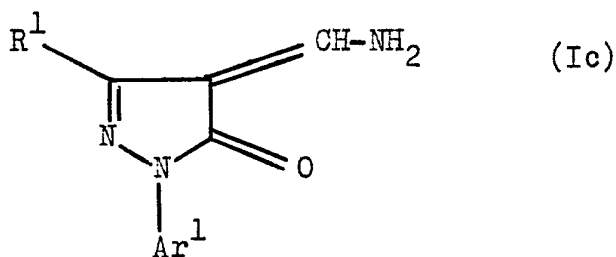
R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima, com hidroxilaminas ou os correspondentes cloridratos, de fórmula (V)



em que

R^6 tem o significado indicado acima, eventualmente na presença de diluentes.

Descobriu-se também que os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ic)

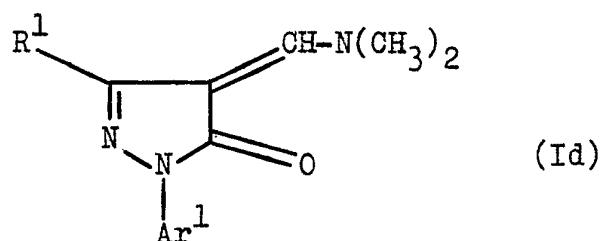


em que

R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima, exceptuados os

compostos também exceptuados para a fórmula (Ib),
são obtidos fazendo-se reagir

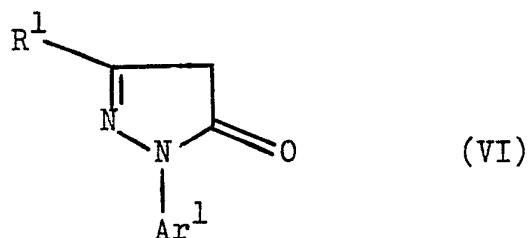
- α) os novos derivados de acordo com a invenção de 4-(dime-
tilaminometilideno)-pirazolino-5-ona, de fórmula (Id)



em que

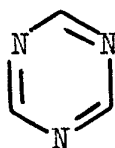
R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima,
com amoníaco, eventualmente na presença de diluentes ou

- β) pirazolino-5-onas de fórmula (VI)



em que

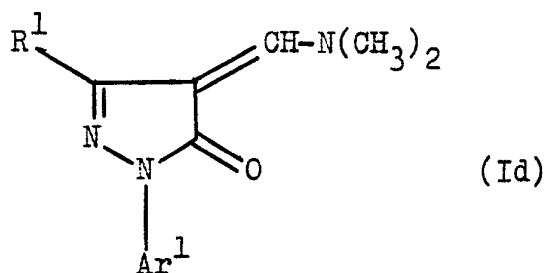
R^1 e Ar^1 têm os significados acima indicados,
com 1,3,5-triazina de fórmula (VII)



(VII)

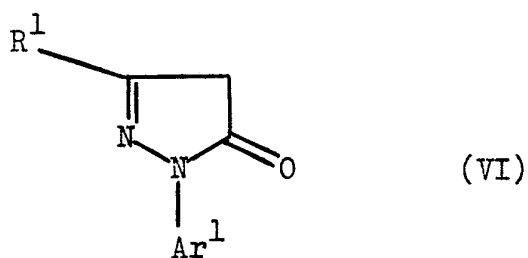
eventualmente na presença de diluentes.

Descobriu-se também que os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Id)



em que

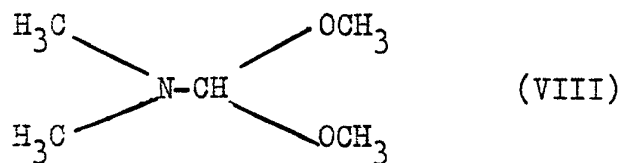
R^1 e Ar^1 têm os significados acima indicados, com exceção dos compostos 1-(4-nitrofenil)-3-metil-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona e 1-(4-sulfofenil)-3-metil-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona, são obtidos fazendo-se reagir derivados de pirazolino-5-ona de fórmula (VI)



em que

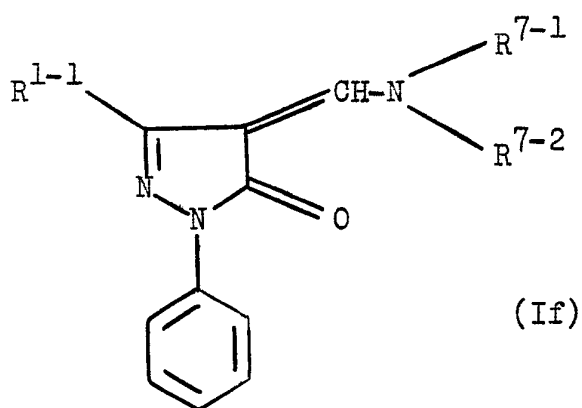
R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima,

- α) com dimetilformamida, eventualmente na presença de diluentes, a temperaturas desde 10°C até 150°C, ou
- β) com N,N-dimetilformamidodimetilacetal de fórmula (VIII)



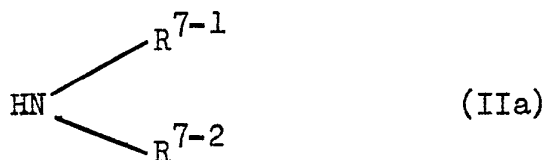
eventualmente na presença de diluentes, a temperaturas compreendidas entre 10 e 150°C.

Descobriu-se também que os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (If)



em que

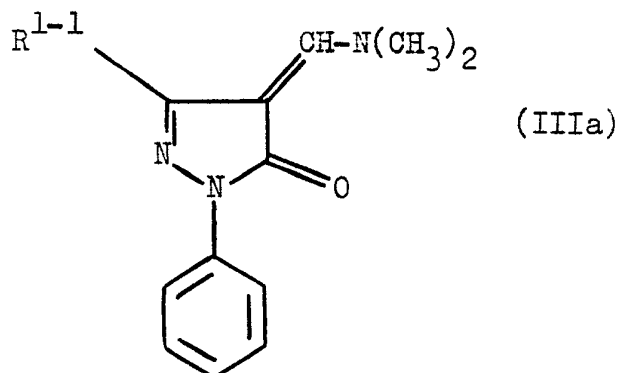
R^{1-1} , R^{7-1} e R^{7-2} têm os significados indicados acima, são obtidos fazendo-se reagir aminas de fórmula (IIa)



em que

R^{7-1} e R^{7-2} têm os significados indicados acima,

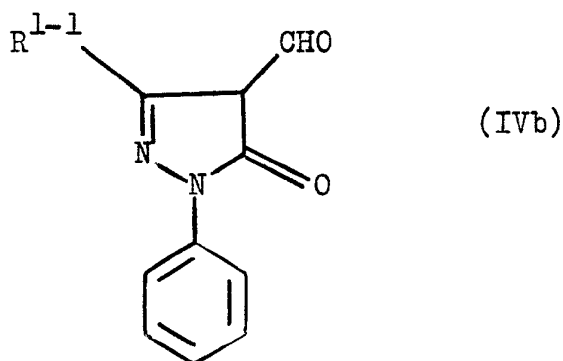
α) com derivados de pirazolino-5-ona de fórmula (IIIa)



em que

R^{1-1} tem o significado acima indicado, eventualmente na presença de diluentes, ou

(p) com derivados de 4-formil-pirazolino-5-ona de fórmula (IVb)



em que

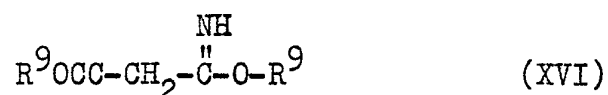
R^{1-1} tem o significado indicado acima, eventualmente na presença de diluentes.

Descobriu-se também que os derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (I) ou de fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e (Id) em que R^1 representa o grupo $-NH-CO-R^{10}$ em que R^{10} representa alquilo ou arilo, são obtidos fazendo reagir aril-hidrazinas de fórmula (X)



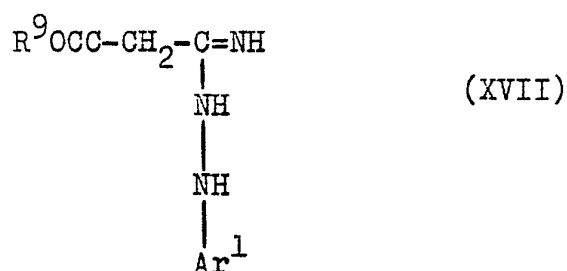
em que

Ar^1 tem o significado indicado acima,
com compostos de fórmula (XVI)



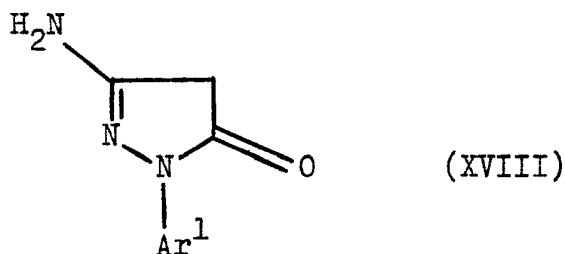
em que

R^9 representa metilo ou etilo,
num primeiro passo, eventualmente na presença de um diluente,
obtendo-se arilhidrazinas substituídas de fórmula (XVII)



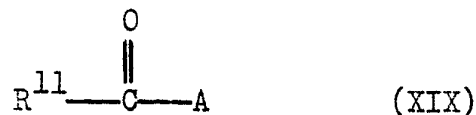
em que

Ar^1 e R^9 têm os significados indicados acima,
e fazendo-se reagir os compostos (XVII) num segundo passo
[ver J. Am. Chem. Soc. 66, 1851 (1944)] eventualmente na pre-
sença de um diluente e eventualmente na presença de uma base
forte, obtendo-se derivados de 3-aminopirazolino-5-ona de fór-
mula (XVIII)



em que

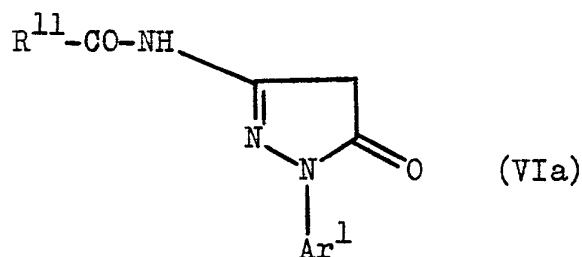
— Ar^1 tem o significado indicado acima,
e fazendo-se reagir em seguida os compostos (XVIII) com com-
postos de fórmula (XIX)



em que

R^{11} tem o significado indicado anteriormente e

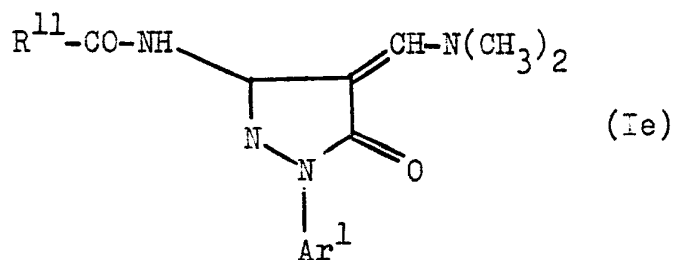
A representa halogéneo, especialmente cloro ou bromo, ou
um radical $\text{R}^{11}-\text{CO}-\text{O}-$, de um agente de ligação de ácidos e
eventualmente na presença de um diluente, obtendo-se compos-
tos de fórmula (VIa)



em que

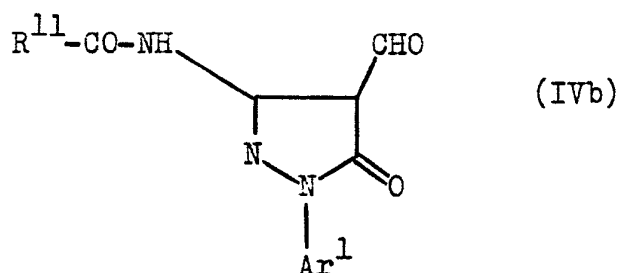
Ar^1 e R^{11} tem os significados acima indicados,
que são depois submetidos a reacção de acordo com a variante
do processo (Ic/ β) com 1,3,5-triazina de fórmula (VII) ou de
acordo com (Id/ α e β) com dimetilformamida ou N,N-dimetilfor-
mamidodimetilacetal de fórmula (VIII), nas condições de reac-
ção ali descritas.

Os derivados de pirazolino-5-ona substituídos
assim obtidos de fórmula (Ie)



em que

R^{11} e Ar^1 tem os significados acima indicados, podem eventualmente ser hidrolisados na presença de um diluente e na presença de uma base de forma correspondente às condições do processo que são descritas para a preparação das substâncias de partida de fórmula (IV), obtendo-se compostos de fórmula (IVb)



em que

R^{11} e Ar^1 têm os significados indicados acima, que em seguida podem ser submetidos a reacção segundo a variante do processo (Ia/ρ) com obtenção de pirazolino-5-onas de fórmula (I) de acordo com a invenção (ver exemplos de preparação).

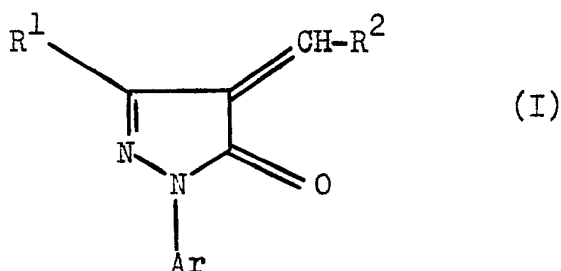
Analogamente aos processos acima descritos pode-se introduzir também o grupo -NH-CO-R^{10} nos compostos de fórmula (If).

Tal como foi descrito no caso dos compostos de fórmula (I), as novas substâncias de fórmulas (Ia), (Ib), (Ic) (Id), e (If) podem ocorrer como isómeros geométricos (isóme-

ros E/Z) ou como misturas de isômeros de diversas composições. Tanto os isômeros puros como também as misturas de isômeros são reivindicadas de acordo com a invenção, e bem assim os compostos tautômeros, tal como foram reivindicados no caso da fórmula (I).

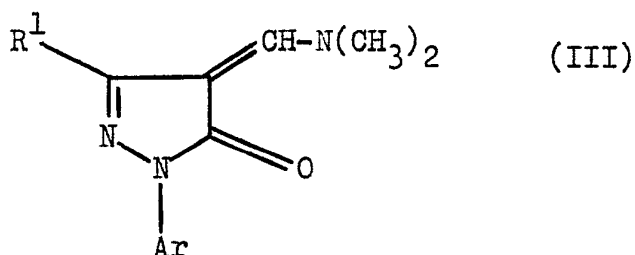
Os compostos conhecidos de fórmula (I) são preparados analogamente aos processos anteriormente citados para a preparação de novos compostos de fórmulas (Ia), (Ib), (Ic), (Id) e (If).

Assim, os compostos de fórmula (I)



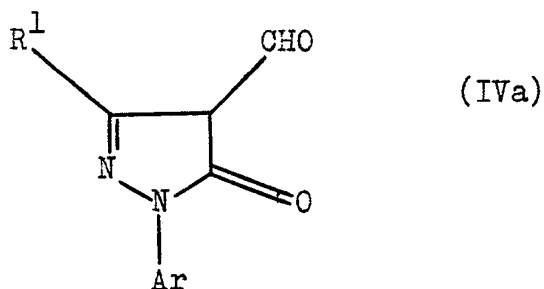
em que

R^1 , R^2 e Ar têm os significados já mencionados anteriormente, exceptuados os compostos excluídos para a fórmula (I), são obtidos por exemplo fazendo reagir compostos de fórmula (III)



em que

R^1 e Ar tem os significados indicados acima, ou compostos de fórmula (IVa)



em que

R^1 e Ar têm os significados acima indicados,
em cada caso com aminas de fórmula (II)



em que

R^7 tem o significado indicado acima.

Adiante, nas gamas de compostos de fórmulas (Ia), (Ic) e (Id) preferidos, especialmente preferidos e muito particularmente preferidos, são igualmente excluídos os compostos já mencionados como exceções nas definições principais de cada caso.

São preferidos os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ia) em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 7 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, alcenilo e alcinilo cada um eventualmente substituído e possuindo cada um 2 a 6 átomos de carbono, mencionando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes e mencionando-se como substituintes de fenilo os substituintes de

arilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogênio iguais ou diferentes, como em particular cloro e fluor, alcoxi com 1 a 8 átomos de carbono, alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo tendo em cada caso 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alcoxicarbonilalquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alcoxi e 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, um heterociclo de 5 ou 6 membros eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, particularmente furanilo ou tienilo; furanilmetilo, tienilmetilo, ou

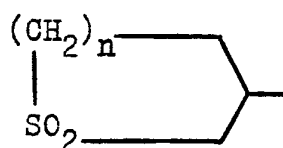
R^1 representa ainda arilo, arilalquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo tendo cada um 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo e eventualmente 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, eventualmente substituído cada um na parte arilo 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de arilo os substituintes de arilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa também os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$, em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente do outro representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

R^7 representa alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 6 átomos de carbono e 1 a 12 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 12 átomos de carbono, halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 8 átomos de carbono nas partes alcoxi e alquilo, aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, de

cadeia linear ou ramificada, e 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo, eventualmente substituído 1 ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, arilo com 6 a 10 átomos de carbono eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, interessando como substituintes de arilo em cada caso: halogéneo, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono e dialquilamino tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono ou halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono,

Ar^1 representa arilo com 6 a 10 átomos de carbono, substituído 1 ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, especialmente fenilo ou naftilo, indicando-se como substituintes de arilo halogéneo; nitro; ciano; carboxilo; alcóxicarbonilo com 1 a 4 átomos de carbono, alquilo, alcoxi ou alquiltio possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono alcinoxio com 3 a 6 átomos de carbono; halogenoalquilo, halogenoalcoxi ou halogenoalquiltio possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono e tendo em cada caso 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo e halogenoalquilsulfonilo possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono e tendo em cada caso 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; e dialquilamino com 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo; Ar^1 representa ainda um heterociclo aromático de 6 membros eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, o qual pelo menos contém um átomo de azoto, e mencionando-se como substituintes os substituintes de arilo indicados acima para Ar^1 , ou representa o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2.

São especialmente preferidos os novos compostos de fórmula (Ia) em que

R^1 representa hidrogênio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e de cloro, alcenilo ou alcinilo possuindo cada um 2 a 4 átomos de carbono e estando cada um eventualmente substituído, mencionando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, em que como substituintes de fenilo se citam os substituintes de arilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda halogenoalcenilo com 3 ou 4 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular fluor e cloro, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alcoxicarbonilalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono na parte alcoxi e 1 ou 2 átomos de carbono na parte alquilo, 1 heterociclo de 5 ou 6 membros eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, especialmente furanilo ou tienilo, furanilmetilo, tienilmetilo, ou

R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo, fenoxietilo, feniltiometilo ou feniltioetilo, cada um eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo em cada caso os substituintes de fenilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda os grupos

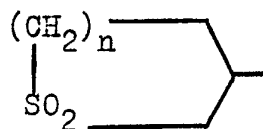
-NH-CO-R¹⁰ ou -CO-OR¹¹ em que

R¹⁰ e R¹¹ cada um independentemente do outro representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

R⁷ representa alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono; halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de cloro e de fluor, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 6 átomos de carbono; halogenoalcenilo com 2 a 4 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular átomos de fluor e cloro; alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono na parte alcoxi ou na parte alquilo; fenilalquilo com 1 a 3 átomos de carbono na parte alquilo de cadeia linear ou ramificada, eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, ou fenilo eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo em cada caso: halogéneo, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 ou 2 átomos de carbono e dialquilamino com 1 ou 2 átomos de carbono em cada parte alquilo; alcoxi com 1 ou 2 átomos de carbono ou halogenalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono;

Ar¹ representa fenilo substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo; halogéneo; nitro; ciano; carboxilo; alcoxicarbonilo com 1 a 3 átomos de carbono; alquilo, alcoxi, alquiltio possuindo cada um 1 a 3 átomos de carbono; alci-noxi com 3 ou 4 átomos de carbono; halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono, halogenoalcoxi ou halogenoalquiltio tendo cada um 1 a 4 átomos de carbono, e possuindo cada um destes grupos 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo com 1 a 3 átomos de carbono e halogenoalquilsulfonilo com 1 a 3 átomos de car-

bono tendo em cada caso 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; e dialquilamino com 1 a 3 átomos de carbono em cada parte alquilo; Ar^1 representa ainda um heterociclo aromático de 6 membros eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, o qual contém pelo menos um átomo de azoto e mencionando-se como substituintes ou substituintes de fenilo indicados acima para Ar^1 , ou representa o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2.

São muito particularmente preferidos os novos compostos de fórmula (Ia) em que

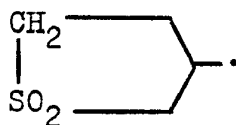
R^1 representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo, trifluormetilo, vinilo, alilo, butenilo, propargilo, 2-fenilvinilo, cloroalilo, metoxi, etoxi, metoximetilo, etoximetilo, metiltiommetilo, etiltiommetilo, metilsulfonilmetilo, metilsulfoniletilo, etilsulfonilmetilo, etilsulfoniletilo, metilsulfinilmetilo, metilsulfiniletilo, etilsulfinilmetilo, etilsulfiniletilo, furanilo, piridilo, tienilo, furanilmetilo, tienilmetilo, etoxycarbonilmetilo, metoxycarbonilmetilo,

R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo, feniltiommetilo, cada um eventualmente substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo em cada caso os substituintes de fenilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda os grupos $-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^{10}$ ou $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{11}$, em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente do outro representam metilo, etilo ou fenilo,

R^7 representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, isobutilo, 2,2-dimetilpropilo, n-hexilo, trifluormetilo, 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, propenilo, metoximetilo, metoxietilo, metoxipropilo, etoximetilo, etoxietilo, 3-cloroalilo, α -metilbenzilo, fenilo substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo: fluor, cloro, metilo, metoxi, etoxi, trifluormetilo, trifluoretilo e dimetilamino,

Ar^1 representa fenilo substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo: fluor, cloro, nitro, ciano, carboxilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, propargiloxi, trifluormetilo, 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, metiltio, etiltio, trifluormetoxi, trifluormetiltio, fenilo, metilsulfonilo, trifluormetilsulfonilo, dimetilamino, dietilamino; Ar^1 representa ainda piridilo, benzotiazolilo e benzoxazolilo, cada um substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes nitro, cloro, ciano, metilo, etilo, metoxi, etoxi, trifluormetoxi e trifluormetilo, ou representa o grupo



Em particular, além dos compostos expressamente indicados nos exemplos de preparação, citam-se ainda os seguintes derivados de pirazolilo-5-ona de fórmula (Ia):

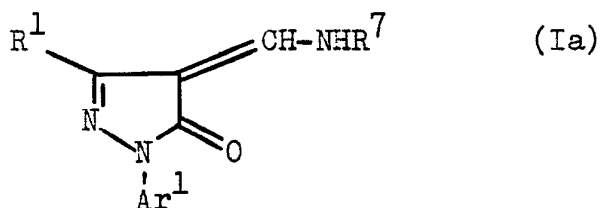
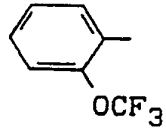
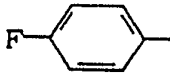
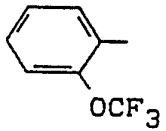
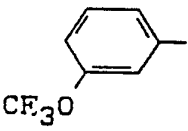
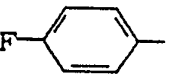
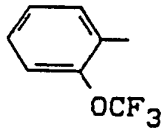
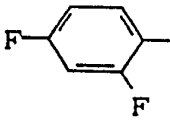
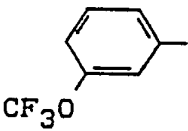
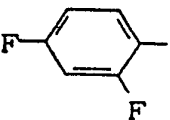
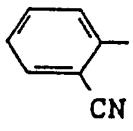
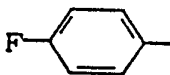
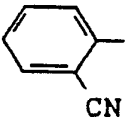
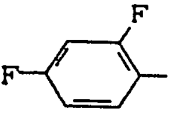
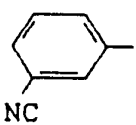
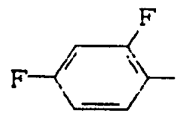
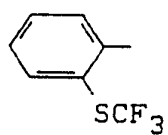
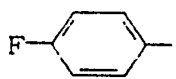
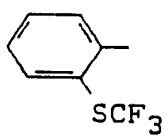
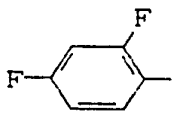
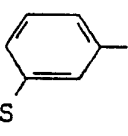
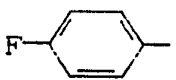
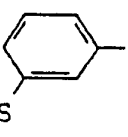
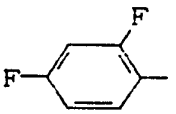
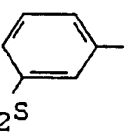
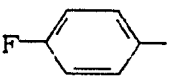


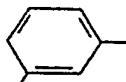
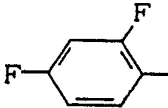
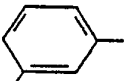
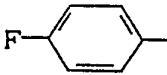
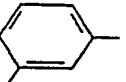
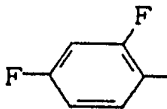
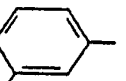
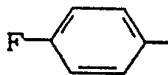
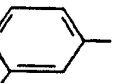
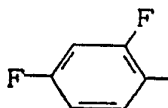
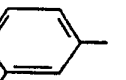
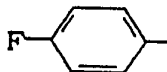
TABELA 1

R^1	R^7	Ar^1
	CH_3	
	C_2H_5	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	

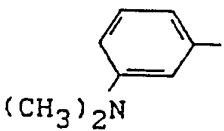
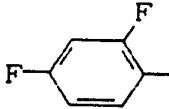
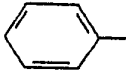
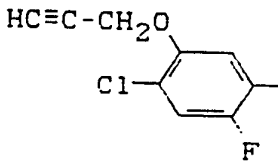
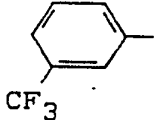
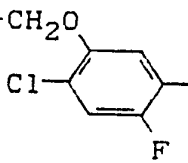
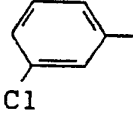
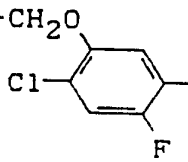
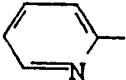
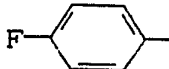
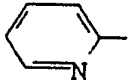
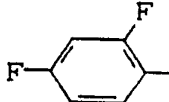
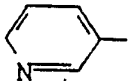
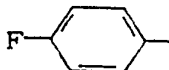
W. P. Jones

T A B E L A 1 (cont.)

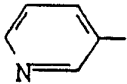
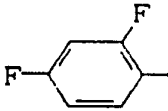
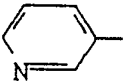
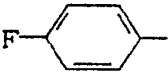
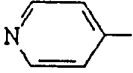
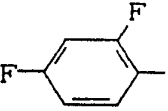
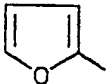
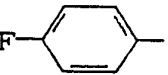
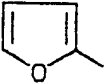
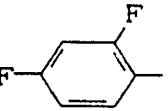
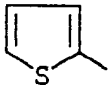
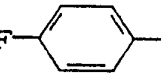
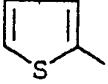
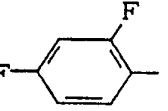
R^1	R^7	Ar^1
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	

R^1	R^7	Ar^1
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	

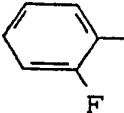
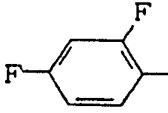
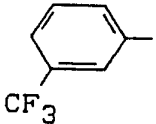
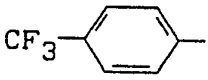
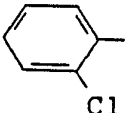
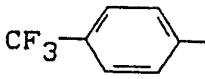
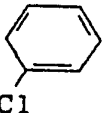
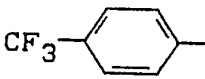
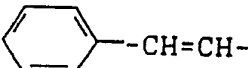
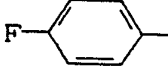
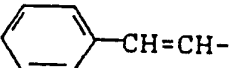
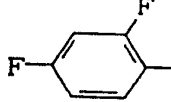
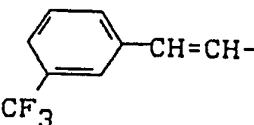
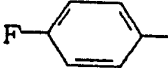
T A B E L A 1 (cont.)

R^1	R^7	Ar^1
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	

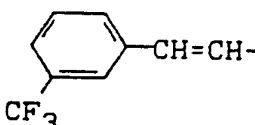
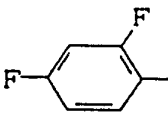
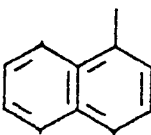
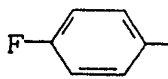
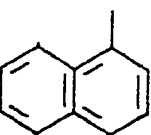
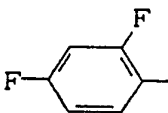
T A B E L A 1 (cont.)

R^1	R^7	Ar^1
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	

T A B E L A 1 (cont.)

R^1	R^7	Ar^1
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	
	CH_3	

T A B E L A 1 (cont.)

R ¹	R ⁷	Ar ¹
	CH ₃	
	CH ₃	
	CH ₃	

São preferidos os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ib) em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 7 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em especial átomos de fluor e cloro, alcenilo e alcinilo tendo cada um 2 a 6 átomos de carbono e estando cada um eventualmente substituído, mencionando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes e citando-se como substituintes de fenilo os substituintes de arilo indicados para Ar^1 ; halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogénio iguais ou diferentes, como especialmente fluor e cloro, alcoxi com 1 a 8 átomos de carbono, alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo tendo em cada caso 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alcoxicarbonilalquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alcoxi e 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, 1 heterociclo de 5 ou 6 membros eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, especialmente furanilo ou tienilo; furanilmetilo, ou tienilmetilo, ou

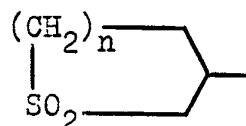
R^1 representa ainda arilo, arilalquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo tendo cada um 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo e eventualmente 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, cada um substituído na parte arilo eventualmente 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de arilo os substituintes de arilo mencionados para Ar^1 ; R^1 representa ainda os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$, em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, ou fenilo,

R^6 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 6 átomos de carbono e 1 a 12 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em especial átomos de fluor e cloro, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 12 átomos de carbono, halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo e 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo, eventualmente substituído 1 ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de arilo halogéneo, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e nitro, e

Ar^1 representa arilo com 6 a 10 átomos de carbono, especialmente fenilo ou naftilo substituídos 1 ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de arilo: halogéneo; nitro; ciano; carboxilo; alcoxicarbonilo com 1 a 4 átomos de carbono, alquilo, alcoxi ou alquiltio com 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo; alciniloxi com 3 a 6 átomos de carbono; halogenoalquilo, halogenoalcoxi ou halogenoalquiltio possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo e tendo em cada caso 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo e halogenoalquilsulfonilo possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo e tendo em cada caso 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; e dialquilamino com 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo; Ar^1 representa ainda um heterociclo aromático de 6 membros eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, o qual contém pelo menos um átomos de azoto e mencionando-se

como substituintes os substituintes de arilo indicados acima para Ar^1 , ou representa o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2.

São especialmente preferidos os novos compostos de fórmula (Ib) em que

R^1 representa hidrogênio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, alcenilo ou alcinilo tendo cada um 2 a 4 átomos de carbono e estando cada eventualmente substituído, citando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes e mencionando-se como substituintes de fenilo os substituintes de arilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa também halogenoalcenilo com 3 ou 4 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente fluor e cloro, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo tendo cada um 1 a 4 átomos de carbono em cada uma das partes alquilo individuais, alcóxicarbonilalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono na parte alcoxi e um ou 2 átomos de carbono na parte alquilo, um heterociclo de 5 ou 6 membros eventualmente substituído

por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, especialmente furanilo ou tienilo; furanilmetilo, tienilmetilo ou

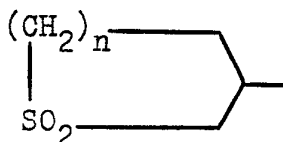
R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo, fenoxietilo, feniltiommetilo, feniltioetilo, cada um eventualmente substituído uma até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo em cada caso os substituintes de fenilo mencionados para Ar^1 ; R^1 representa ainda os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-OR^{11}$ em que

R^{10} e R^{11} independentemente um do outro representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

R^6 representa hidrogênio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 6 átomos de carbono, halogenoalcenilo com 2 ou 3 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, fenilalquilo com 1 a 3 átomos de carbono na parte alquilo e eventualmente substituído uma até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo halogéneo, alquilo com 1 ou 2 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono e nitro, e

Ar^1 representa fenilo substituído uma até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo: halogéneo; nitro; ciano; carboxilo; alcóxicarbonilo com 1 a 3 átomos de carbono; alquilo, alcoxi ou alquiltio possuindo cada um 1 a 3 átomos de carbono; alcinoxio com 3 a 4 átomos de carbono; halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono ou halogenoalcoxi com 1 a 4 átomos de carbono ou halogenoalquiltio com 1 a 4 átomos de carbono tendo cada um 1 a 7 átomos de halogé-

nio iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo e halogenoalquilsulfonilo tendo cada um 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; e dialquilamino com 1 a 3 átomos de carbono em cada parte alquilo; e ainda um heterociclo aromático de 6 membros eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, o qual contém pelo menos 1 átomo de azoto e citando-se como substituintes os substituintes de fenilo indicados acima para Ar^1 , ou representa o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2.

São muito particularmente preferidos os novos compostos de fórmula (Ib) em que

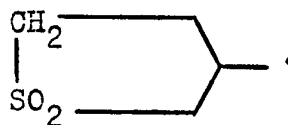
R^1 representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo, trifluormetilo, vinilo, alilo, butenilo, propargilo, 2-fenilvinilo, cloroalilo, metoxi, etoxi, metoximetilo, etoximetilo, metiltiommetilo, etiltiommetilo, metilsulfonilmetilo, metilsulfoniletilo, etilsulfonilmetilo, etilsulfoniletilo, metilsulfinilmetilo, metilsulfiniletilo, etilsulfinilmetilo, etilsulfiniletilo, furanilo, piridilo, tienilo, furanilmetilo, tienilmetilo, etoxycarbonilmetilo, metoxycarbonilmetilo,

R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo, feniltiommetilo, cada um eventualmente substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo em cada caso os substituintes de fenilo indicados para Ar^1 ; R^1

representa ainda os grupos -NH-CO-R^{10} , -CO-O-R^{11} , em que R^{10} e R^{11} independentemente um do outro representam metilo, etilo ou fenilo,

R^6 representa hidrogénio, metilo, etilo, isopropilo, trifluorometilo, 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, propenilo, 3-cloroalilo, benzilo, eventualmente substituído uma até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo, fluor, cloro, metilo, etilo, trifluormetilo e nitro, e

Ar^1 representa fenilo substituído uma até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo: fluor, cloro, nitro, ciano, carboxilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, propargiloxi, trifluormetilo, 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, metiltio, etiltio, trifluormetoxi, trifluormetiltio, fenilo, metilsulfonilo, trifluormetilsulfonilo; dimetilamino, dietilamino; Ar^1 representa ainda piridilo, benzotiazolilo e benzoxazolilo, cada um substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes nitro, cloro, ciano, metilo, etilo, metoxi, etoxi, trifluormetoxi e trifluormetilo, ou representa o grupo



São preferidos os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ic) em que

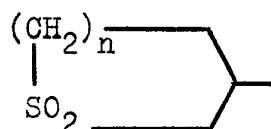
R^1 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 7 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes,

como especialmente átomos de fluor e cloro, alcenilo ou alcinilo cada um eventualmente substituído e contendo cada um 2 a 6 átomos de carbono, citando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes e mencionando-se como substituintes de fenilo os substituintes de arilo indicados para Ar^1 ; halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como em particular fluor ou cloro, alcoxi com 1 a 8 átomos de carbono, alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo, tendo cada um 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alcoxicarbonilalquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alcoxi e 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, um heterociclo de 5 ou 6 membros eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, especialmente furanilo ou tienilo; furanilmetilo, tienilmetilo, ou

R^1 representa ainda arilo, arialquilo, ariloxialquilo, ou ariltioalquilo tendo cada um 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo e eventualmente 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo e estando cada um substituído eventualmente na parte arilo uma até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de arilo os substituintes de arilo indicados para Ar^1 , R^1 representa ainda os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$, em que R^{10} e R^{11} independentemente um do outro representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

Ar^1 representa arilo com 6 a 10 átomos de carbono substituído uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, especialmente fenilo ou naftilo, mencionando-se como substituintes de arilo: halogéneo; nitro; ciano; carboxi-

lo; alcóxicarbonilo com 1 a 4 átomos de carbono, alquilo, alcoxí ou alquiltio possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono; alcínóxi com 3 a 6 átomos de carbono; halógenoalquilo, halógenoalcoxí ou halógenoalquiltio possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono e tendo cada um 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo e halógenoalquilsulfonilo possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono e tendo em cada caso 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, e dialquilamino com 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo; Ar^1 representa ainda um heterociclo aromático de 6 membros eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, o qual contém pelo menos 1 átomo de azoto e citando-se como substituintes os substituintes de arilo indicados para Ar^1 , ou representa o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2.

São especialmente preferidos os novos compostos de fórmula (Ic) em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, halógenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, alcenilo e alcínilo tendo cada um 2 a 4 átomos de carbono e estando cada um eventualmente substituído, citando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes e mencio-

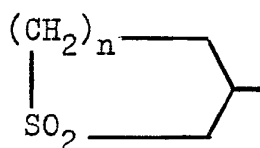
nando-se como substituintes de fenilo os substituintes de arilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda halogenoalcenilo com 3 ou 4 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente fluor e cloro, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo tendo cada um 1 a 4 átomos de carbono em cada uma das partes alquilo individuais, alcóxicarbonilalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono na parte alcoxi e 1 ou 2 átomos de carbono na parte alquilo, um heterociclo de 5 ou 6 membros eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, especialmente furanilo ou tienilo; furanilmetilo, tienilmetilo, ou

R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo, fenoxietilo, feniltiométilo ou feniltioetilo, cada um eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo em cada caso os substituintes de fenilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-OR^{11}$ em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente do outro representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

Ar^1 representa fenilo substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo: halogéneo; nitro; ciano; carboxilo; alcóxicarbonilo com 1 a 3 átomos de carbono; alquilo, alcoxi ou alquiltio possuindo cada um 1 a 3 átomos de carbono; alcinoxí com 3 ou 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono, halogenoalcoxi com 1 a 4 átomos de carbono ou halogenoalquiltio com 1 a 4 átomos de carbono, tendo cada um 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo e halogenoalquilsulfo-

nilo possuindo cada um 1 a 3 átomos de carbono e tendo cada um 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; e dialquilamino com 1 a 3 átomos de carbono em cada parte alquilo; Ar^1 representa ainda um heterociclo aromático de 6 membros eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, o qual contém pelo menos um átomo de azoto e citando-se como substituintes os substituintes de fenilo indicados acima para Ar^1 , ou representa o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2.

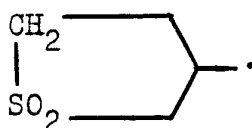
São muito particularmente preferidos os novos compostos de fórmula (Ic) na qual

R^1 representa hidrogénio, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *t*-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo, trifluormetilo, vinilo, alilo, butenilo, propargilo, 2-fenilvinilo, cloroalilo, metoxi, etoxi, metoximetilo, etoximetilo, metiltiometilo, etiltiometilo, metilsulfonilmetilo, metilsulfoniletilo, etilsulfonilmetilo, etilsulfoniletilo, metilsulfinilmetilo, metilsulfiniletilo, etilsulfinilmetilo, etilsulfiniletilo, furanilo, piridilo, tienilo, furanilmetilo, tienilmetilo, etoxycarbonilmetilo, metoxycarbonilmetilo,

R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo, feniltiometilo, cada um eventualmente substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo para cada caso os substituintes de fenilo mencionados para Ar^1 ; R^1 representa ainda os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-OR^{11}$, em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente do outro representam metilo, etilo ou fenilo,

Ar^1 representa fenilo substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo: fluor, cloro, nitro, ciano, carboxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, propargiloxi, trifluormetilo, 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, metiltio, etiltio, trifluormetoxi, trifluormetiltio, fenilo, metilsulfonilo, trifluormetilsulfonilo, dimetilamino e dietilamino; Ar^1 representa ainda piridilo, benzotiazolilo ou benzoxazolilo, cada um substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes nitro, cloro, ciano, metilo, etilo, metoxi, etoxi, trifluormetoxi, e trifluormetilo, ou Ar^1 representa o grupo



São preferidos os novos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Id) em que

R^1 representa hidrogênio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 7 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, alcenilo ou alcinilo cada um eventualmente substituído e possuindo cada um 2 a 4 átomos de carbono, mencionando-se como substituintes fenilo não substituído ou fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, e citando-se como substituintes de fenilo os substituintes de arilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de ha-

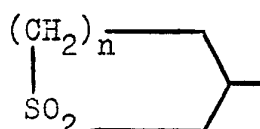
logéneo iguais ou diferentes, como especialmente fluor e cloro, alcoxi com 1 a 8 átomos de carbono, alcoxialquilo tendo em cada caso 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo tendo cada um 1 a 8 átomos de carbono em cada parte alquilo individual, alcoxicarbonilalquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alcoxi e 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, um heterociclo de 5 ou 6 membros eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, especialmente furanilo ou tienilo; furanilmetilo, tienilmetilo, ou

R^1 representa ainda arilo, arilalquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo tendo cada um 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo e eventualmente 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, estando cada um substituído eventualmente na parte arilo 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de arilo os substituintes de arilo indicados para Ar^1 , R^1 representa ainda os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$ em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente do outro representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

Ar^1 representa arilo com 6 a 10 átomos de carbono, especialmente fenilo ou naftilo, substituído 1 ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de arilo: halogéneo; nitro; ciano; carboxilo; alcoxicarbonilo com 1 a 4 átomos de carbono, alquilo, alcoxi ou alquiltio possuindo cada 1 a 4 átomos de carbono; alcinoxi com 3 a 6 átomos de carbono; halogenoalquilo, halogenoalcoxi ou halogenoalquiltio possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo e halogenoalquilsulfonilo possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono e tendo em cada caso 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes,

e dialquilamino com 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo; representa ainda um heterociclo aromático de 6 membros eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, contendo o heterociclo pelo menos um átomo de azoto e mencionando-se como substituintes os substituintes de arilo indicados acima para Ar^1 , ou representa o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2.

São especialmente preferidos os novos compostos de fórmula (Id) em que

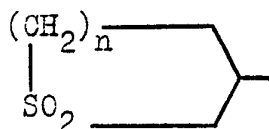
R^1 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono e 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente átomos de fluor e cloro, alcenilo ou alcinilo cada um eventualmente substituído e tendo cada um 2 a 4 átomos de carbono, citando-se como substituintes em cada caso fenilo não substituído ou fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes e mencionando-se como substituintes de fenilo os substituintes de arilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda halogenoalcenilo com 3 ou 4 átomos de carbono e 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como especialmente fluor e cloro, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi-alquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, al-

coxicarbonilalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono na parte alcoxi e 1 ou 2 átomos de carbono na parte alquilo, um heterociclo de 5 ou 6 membros eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, especialmente furanilo ou tienilo; furanilmetilo, tienilmetilo, ou

R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo, fenoxietilo, feniltiometilo ou feniltioetilo, cada um eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo em cada caso os substituintes de fenilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-OR^{11}$ em que

R^{10} e R^{11} representa cada um independentemente do outro alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

Ar^1 representa fenilo substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo: halogéneo, nitro, ciano, carboxilo; alcoxi-carbonilo com 1 a 3 átomos de carbono; alquilo, alcoxi, alquiltio possuindo cada um 1 a 3 átomos de carbono; alcinoxio com 3 ou 4 átomos de carbono; halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono, halogenoalcoxi com 1 a 4 átomos de carbono ou halogenoalquiltio com 1 a 4 átomos de carbono e tendo cada um 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; fenilo; alquilsulfonilo com 1 a 3 átomos de carbono e halogenoalquilsulfonilo com 1 a 3 átomos de carbono e tendo cada um 1 a 7 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, e dialquilamino com 1 a 3 átomos de carbono em cada parte alquilo; Ar^1 representa ainda um heterociclo aromático de 6 membros eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado a um anel, o qual contém pelo menos um átomo de azoto e citando-se como substituintes os substituintes de fenilo indicados acima para Ar^1 , ou representa o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2.

São ainda muito particularmente preferidos os novos compostos de fórmula (Id) em que

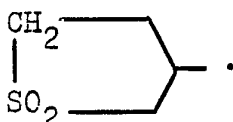
R^1 representa hidrogênio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, ciclopropilo, ciclohexilo, trifluormetilo, vinilo, alilo, butenilo, propargilo, 2-fenilvinilo, cloroalilo, metoxi, etoxi, metioximetilo, etoximetilo, metiltiometilo, etiltiometilo, metilsulfonilmetilo, metilsulfoniletilo, etilsulfonilmetilo, etilsulfoniletilo, metilsulfinilmetilo, metilsulfiniletilo, etilsulfinilmetilo, etilsulfiniletilo, furanilo, piridilo, tienilo, furanilmetilo, tienilmetilo, etoxycarbonilmetilo, metoxycarbonilmetilo,

R^1 representa ainda fenilo, naftilo, benzilo, feniletilo, fenoximetilo, feniltiometilo, cada um eventualmente substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes mencionando-se como substituintes de fenilo em cada caso os substituintes de fenilo indicados para Ar^1 ; R^1 representa ainda os grupos $-\text{NH}-\text{COR}^{10}$ ou $-\text{CO}-\text{O}-R^{11}$ em que

R^{10} e R^{11} cada um independentemente do outro representam metilo, etilo ou fenilo,

Ar^1 representa fenilo substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo fluor, cloro, nitro, ciano, carboxilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, propargiloxi, trifluormetilo, 2-cloroetilo, 3-cloropropilo, metiltio, etiltio, trifluormetoxi, trifluormetiltio, fenilo, metilsulfonilo, trifluormetilsulfonilo; dime-

tilamino, dietilamino; piridilo, benzotiazolilo e benzoxazolilo cada um substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes nitro, cloro, ciano, metilo, etilo, metoxi, etoxi, trifluormetoxi e trifluormetilo, ou representa o grupo



São preferidos os compostos de fórmula (If) nos R^{1-1} representa alcoxi com 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 6 átomos de carbono, eventualmente substituído por fenilo não substituído ou por fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo e halogenoalcoxi possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono, R^{1-1} representa ainda arilo com 6 a 10 átomos de carbono substituído em cada caso 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, ou aralquilo com 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo e 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo e eventualmente substituído, citando-se como substituintes de fenilo para cada caso halogéneo, nitro, ciano, carboxilo, alcóxicarbonilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alcoxi, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo, halogenoalcoxi ou halogenoalquiltio possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, alquilsulfonilo com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilsulfonilo com 1 a 4 átomos de carbono e dialquilamino com 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo; R^{1-1} , representa ainda 1 heterociclo de 6 membros eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, o qual pode conter

W. J. Farnas

1 ou 2 heteroátomos iguais ou diferentes, especialmente azoto, oxigénio e enxofre; furanilalquilo ou tienilalquilo possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo e estando cada um eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, ou

R^{1-1} representa ainda o grupo $-NH-CO-R^{10}$, em que

R^{10} representa alquilo com 1 a 6 átomos de carbono ou fenilo

R^{7-1} representa hidrogénio, alquilo com 1 a 8 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 6 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 6 átomos de carbono, halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono, alcoxilalquilo com 1 a 8 átomos de carbono em cada parte alcoxi ou alquilo, aralquilo com 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo e 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, ou arilo com 6 a 10 átomos de carbono eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de arilo em cada caso halogéneo, alquilo ou alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e dialquilamino com 1 a 4 átomos de carbono, e

R^{7-2} representa hidrogénio ou metilo, com excepção do composto 1-fenil-3-(4-metoxifenil)-4-N,N-dimetilamino-pirazolino-5-ona.

São especialmente preferidos os compostos de fórmula (If) em que

R^{1-1} representa alcoxi com 1 a 6 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 4 átomos de carbono eventualmente substituído por fenilo ou eventualmente substituído por fenilo que por sua vez está substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituin-

tes de fenilo, fluor, cloro, alquilo ou alcoxi tendo cada um 1 a 3 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 3 átomos de carbono e halogenoalcoxi com 1 a 4 átomos de carbono; R^{1-1} representa ainda fenilo ou naftilo substituídos cada um 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, ou representa benzilo ou feniletilo cada um eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo em cada caso fluor, cloro, bromo, nitro, ciano, carboxilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, halogenoalquilo, halogenoalcoxi, halogenoalquiltio possuindo cada um 1 a 2 átomos de carbono e tendo cada um 1 a 5 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, como fluor ou cloro, metilsulfonilo, etilsulfonilo, trifluormetilsulfonilo, dimetilamino e dietilamino; R^{1-1} representa ainda furanilmetilo, furaniletilo, tienilmetilo ou tieniletilo, cada um eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, ou R^{1-1} representa ainda o grupo $-NH-CO-R^{10}$, em que

R^{10} representa alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

R^{7-1} representa hidrogénio, alquilo com 1 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono, alcenilo com 2 a 4 átomos de carbono, halogenoalcenilo com 2 a 4 átomos de carbono, alcoxialquilo com 1 a 6 átomos de carbono em cada uma das partes alcoxi ou alquilo, benzilo ou fenetilo cada um eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, ou fenilo eventualmente substituído 1 até 5 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de fenilo em cada caso fluor, cloro, bromo, metilo, etilo, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono, especialmente trifluormetilo, dimetilamino e dietilamino, e

- R⁷⁻² representa hidrogénio ou metilo, exceptuando-se o composto 1-fenil-3-(4-metoxifenil)-4-N,N-dimetilamino-pirazolino-5-ona.

São muito particularmente preferidos os compostos de fórmula (If) em que

R¹⁻¹ representa alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, vinilo, alilo, butenilo, 2-fenilvinilo, 2-(2-trifluormetilfenil)-vinilo, fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes ou benzilo eventualmente substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de fenilo em cada caso fluor, cloro, nitro, ciano, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metilo, etilo, metoxi, trifluormetilo, trifluormetoxi, trifluormetiltio, difluormetiltio, trifluormetilsulfonilo, metilsulfonilo, dimetilamino e dietilamino; R¹⁻¹ representa ainda furanilmetilo ou tinenilmetilo, cada um eventualmente substituído por fluor, cloro, metilo e/ou etilo, ou representa o grupo $-NH-CO-R^{10}$, em que R¹⁰ representa metilo, etilo ou fenilo,

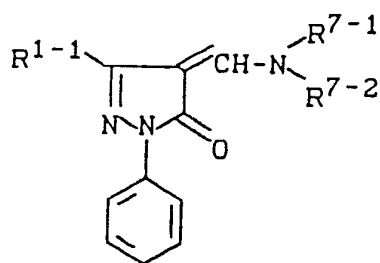
R⁷⁻¹ representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, halogenoalquilo com 1 ou 2 átomos de carbono, especialmente trifluormetilo, alilo, propargilo, halogenoalcenilo com 2 ou 3 átomos de carbono, alcóxialquilo com 1 ou 2 átomos de carbono em cada uma das partes alcoxi ou alquilo, benzilo ou fenetilo cada um eventualmente substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, ou fenilo substituído 1 até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se em cada caso como substituintes de fenilo fluor, cloro, metilo, trifluormetilo e dimetilamino, e

R⁷⁻² representa hidrogénio ou metilo, com excepção do composto 1-fenil-3-(4-metoxifenil)-4-N,N-dime-

W. J. P.

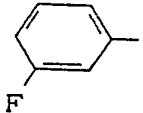
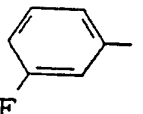
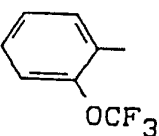
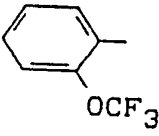
— tilamino-pirazolino-5-ona.

Em particular, e além dos compostos citados concretamente nos exemplos de preparação, mencionam-se ainda os seguintes derivados de pirazolino-5-ona de fórmula (If):

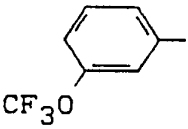
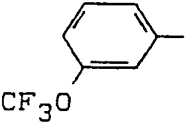
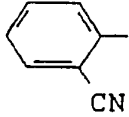
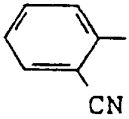
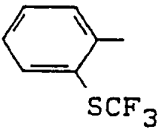
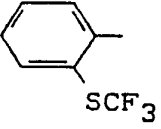
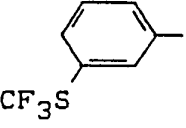


(If)

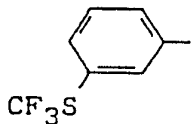
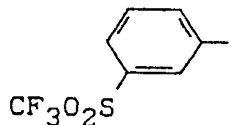
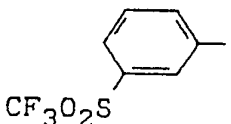
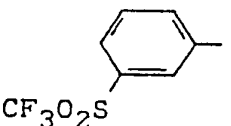
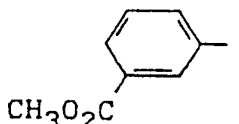
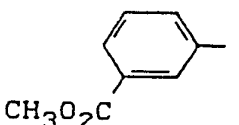
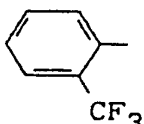
*12/1/65*T A B E L A 2

R^{1-1}	R^{7-1}	R^{7-2}
	CH_3	CH_3
	H	CH_3
	CH_3	CH_3
	H	CH_3

T A B E L A 2 (cont.)

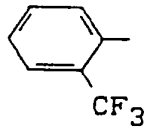
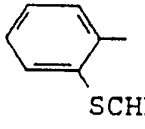
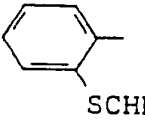
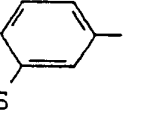
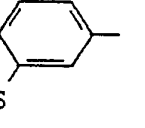
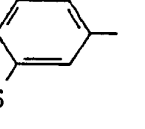
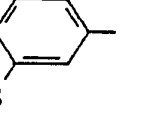
R^{1-1}	R^{7-1}	R^{7-2}
	CH_3	CH_3
	H	CH_3
	CH_3	CH_3
	H	CH_3
	CH_3	CH_3
	H	CH_3
	CH_3	CH_3

T A B E L A 2 (cont.)

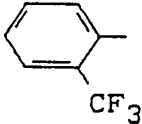
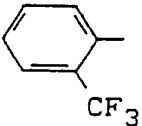
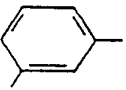
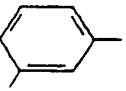
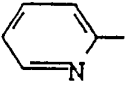
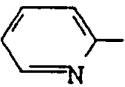
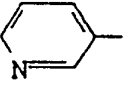
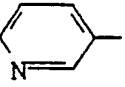
R^{1-1}	R^{7-1}	R^{7-2}
	H	CH ₃
	CH ₃	CH ₃
	CH ₃	CH ₃
	H	CH ₃
	CH ₃	CH ₃
	H	CH ₃
	CH ₃	CH ₃

W. J. Jones

T A B E L A 2 (cont.)

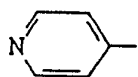
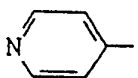
R ¹ -1	R ⁷ -1	R ⁷ -2
 <chem>Cc1ccccc1C(F)(F)F</chem>	H	CH ₃
 <chem>Cc1ccccc1C(F)F</chem>	CH ₃	CH ₃
 <chem>Cc1cccc(C(F)F)c1</chem>	H	CH ₃
 <chem>Cc1ccc(C(F)F)cc1</chem>	CH ₃	CH ₃
 <chem>Cc1ccccc1C(F)F</chem>	H	CH ₃
 <chem>Cc1cccc(C(F)F)c1</chem>	CH ₃	CH ₃
 <chem>Cc1ccc(C(F)F)cc1</chem>	H	CH ₃

T A B E L A 2 (cont.)

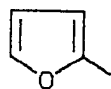
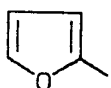
R^{1-1}	R^{7-1}	R^{7-2}
	CH_3	CH_3
	H	CH_3
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$	CH_3	CH_3
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$	H	CH_3
	CH_3	CH_3
	H	CH_3
	CH_3	CH_3
	H	CH_3

W. L. Jones

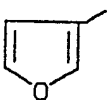
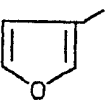
T A B E L A 2 (cont.)

 R^{1-1} R^{7-1} R^{7-2}  CH_3 CH_3 

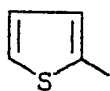
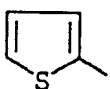
H

 CH_3  CH_3 CH_3 

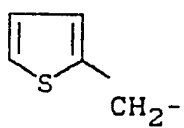
H

 CH_3  CH_3 CH_3 

H

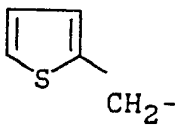
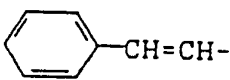
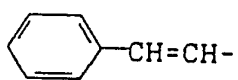
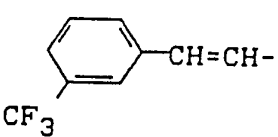
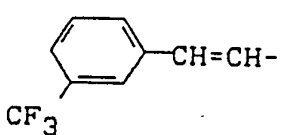
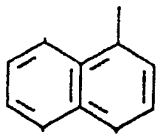
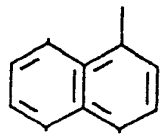
 CH_3  CH_3 CH_3 

H

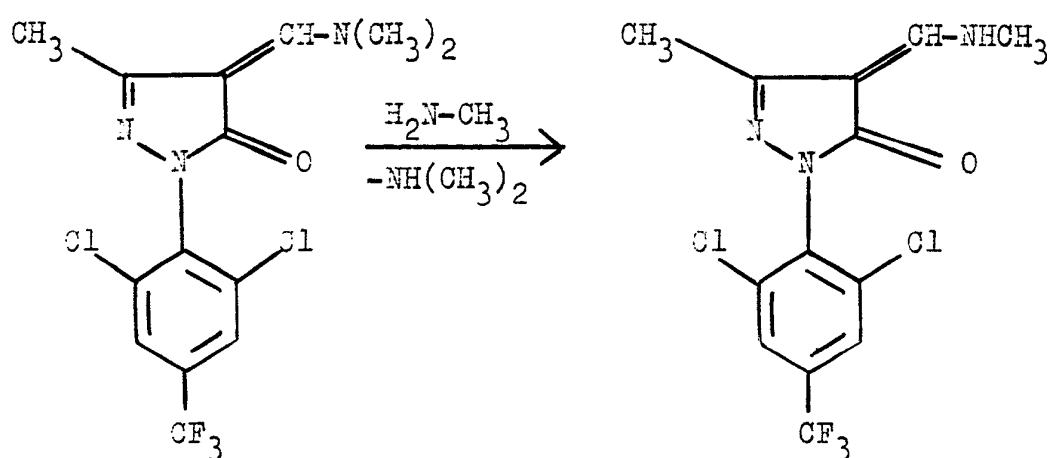
 CH_3  CH_3 CH_3

71
Wilkins

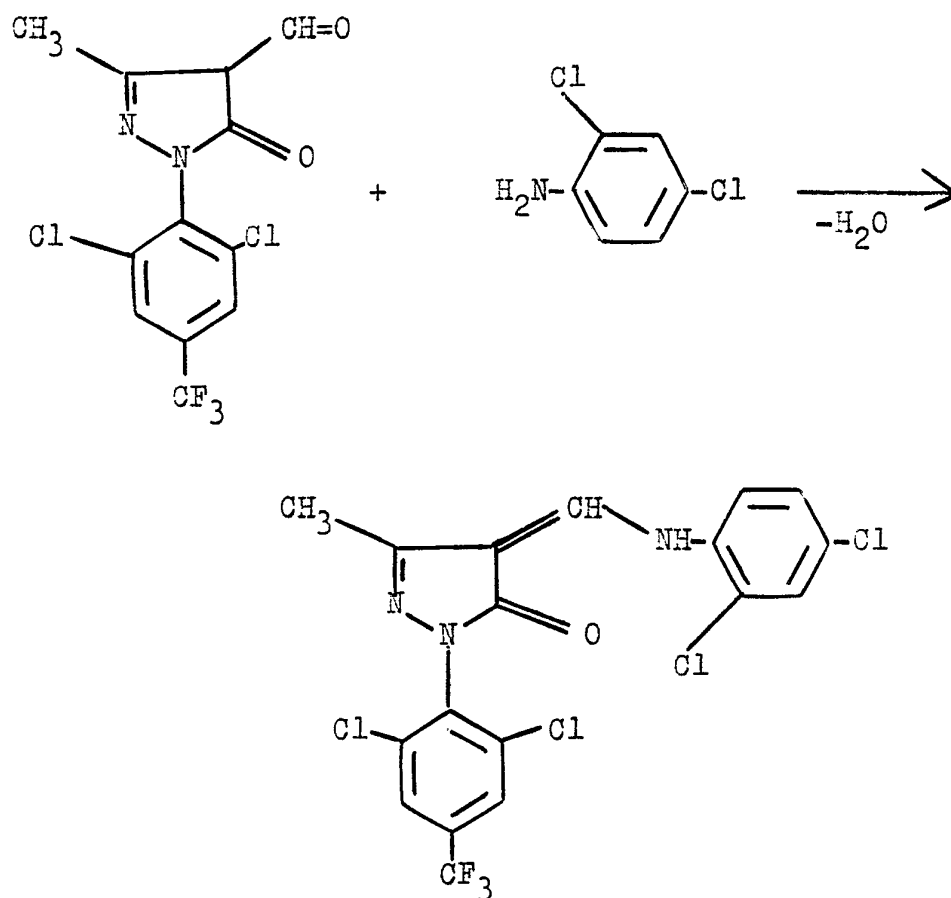
T A B E L A 2 (cont.)

R^{1-1}	R^{7-1}	R^{7-2}
	H	CH ₃
	CH ₃	CH ₃
	H	CH ₃
	CH ₃	CH ₃
	H	CH ₃
	CH ₃	CH ₃
	H	CH ₃

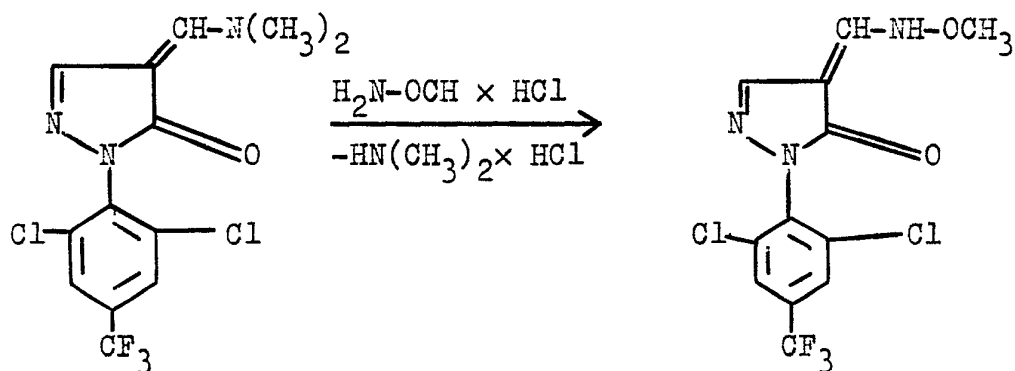
Se se utilizarem como substâncias de partida por exemplo 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-4-(N,N-dimetil-aminometilideno)-3-metil-pirazolino-5-ona e metilamina pode-se representar a marcha da reacção para a preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ia) de acordo com a variante (Ia/α) do processo pela seguinte equação química:



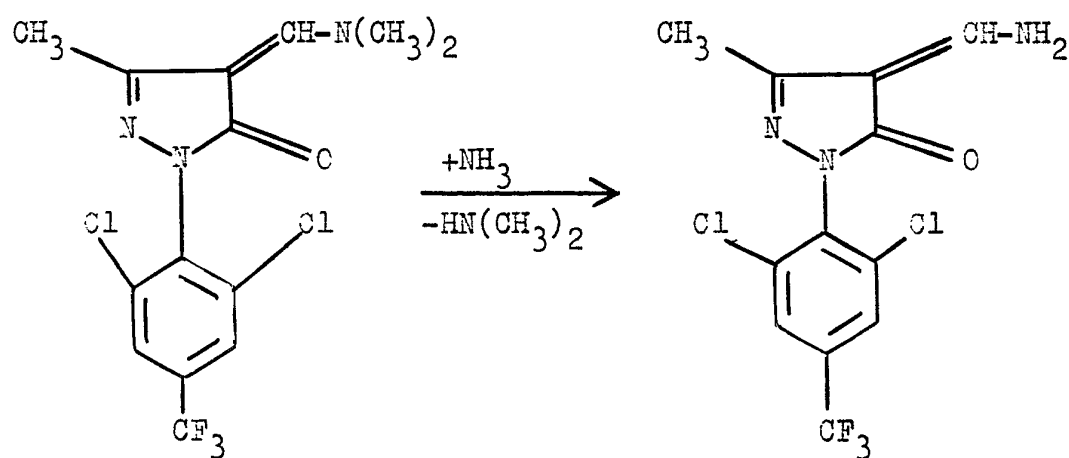
Se se utilizarem como substâncias de partida por exemplo 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-4-formil-3-metil-pirazolino-5-ona e 2,4-dicloroanilina, a marcha da reacção para a preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ia) de acordo com a variante (Ia) (β) do processo é traduzida pela seguinte equação química:



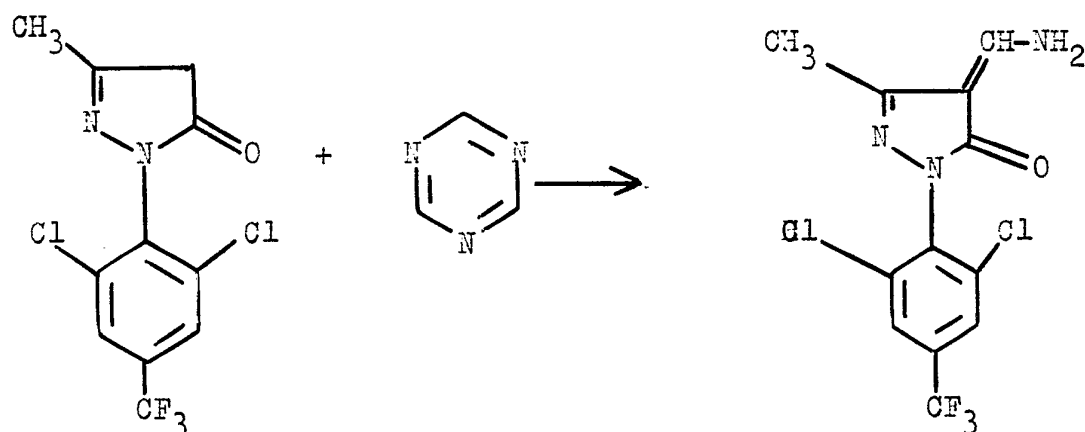
Utilizando-se como compostos de saída para a preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ib) por exemplo 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenil)-4-(N,N-dimetilamino-metilideno)-pirazolino-5-ona e cloridrato de N-metilhidroxilamina, a marcha da respectiva reacção é representada pela seguinte equação química:



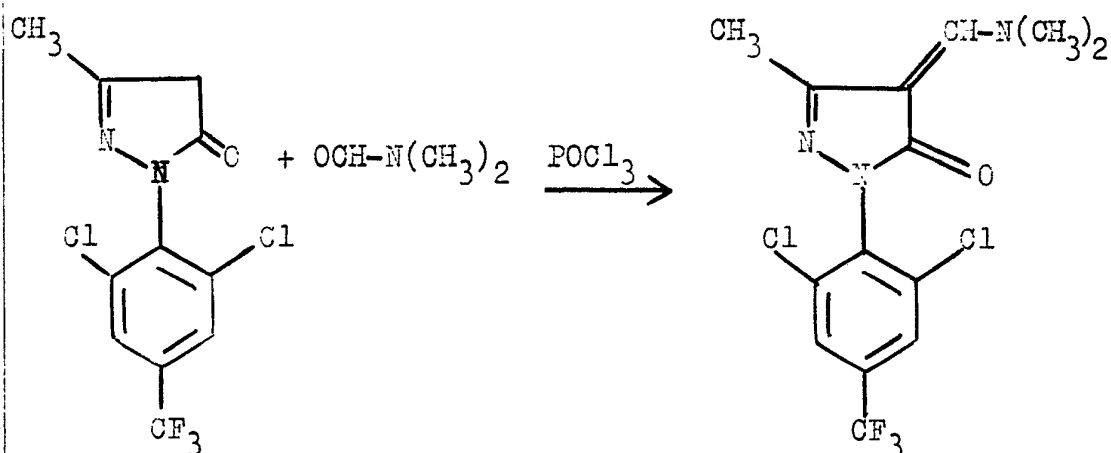
No caso de se utilizarem como substâncias de partida por exemplo 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-4-(N,N-dimetilamino-metilideno)-3-metil-pirazolino-5-ona e amoníaco, a marcha da reacção para a preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ic) segundo o processo (Ic/α) de acordo com a invenção é traduzido pela seguinte equação química:



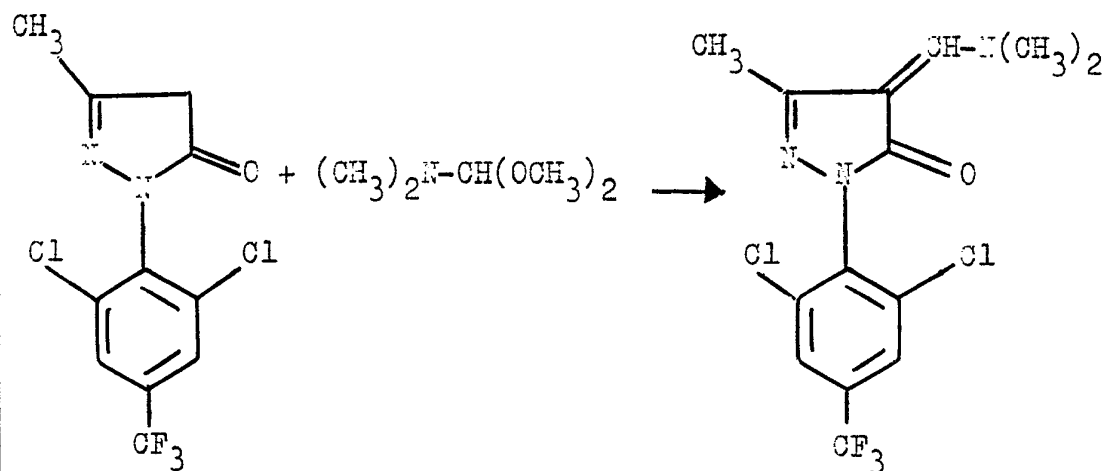
Utilizando como compostos de partida por exemplo 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-3-metil-pirazolino-5-ona e 1,3,5-triazina, a marcha da reacção para a obtenção de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ic) segundo a variante do processo (Ic/β) é representado pela seguinte equação química:



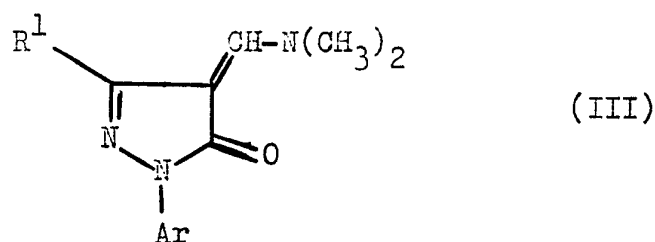
Utilizando-se como compostos de partida por exemplo 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-3-metil-pirazolino-5-ona e dimetilformamida, na presença de um diluente, a marcha da reacção para a preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Id) de acordo com a variante de processo (Id/ α) é representada pela seguinte equação química:



Se se utilizarem como compostos de saída por exemplo 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-3-metil-pirazolino-5-ona e N,N-dimetilformamida-dimetilacetal, a marcha da reacção para a preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Id) segundo a variante do processo (Id/ β) é traduzida pela seguinte equação química:



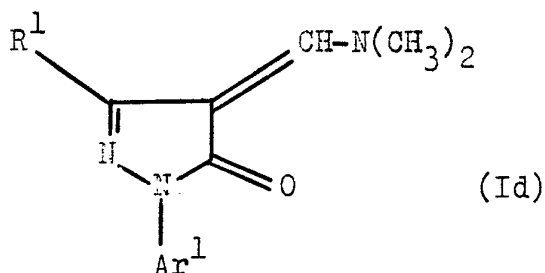
Os derivados de pirazolino-5-ona de fórmula (III)



em que

R^1 e Ar representam os radicais que já foram citados para estes substituintes em ligação com a descrição de substâncias de fórmula (I), que são utilizados como substâncias de partida para a preparação dos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (I), são em parte conhecidos [ver Zh. Obs. Khimii, 32, (12) 4050 (1962)]7.

Os derivados de pirazolino-5-ona, utilizados de acordo com a invenção como substâncias de partida para a preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ia), (Ib), e (Ic), de fórmula (Id)



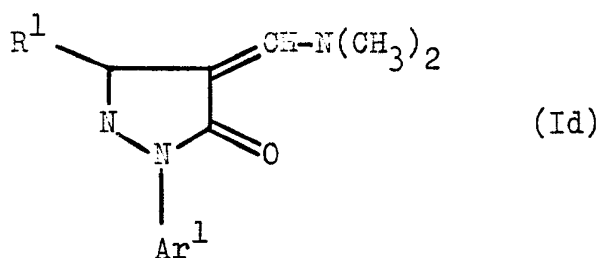
em que

R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima, com exceção dos compostos 1-(4-nitro-fenil)-3-metil-4-(N,N-dimetilamino-metilideno)-pirazolino-5-ona e 1-(4-sulfofenil)-3-metil-4-(N,N-dimetilamino-metilideno)-pirazolino-5-ona,

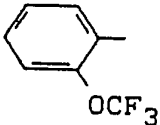
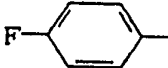
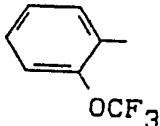
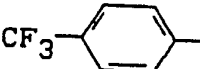
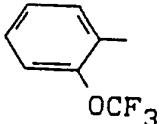
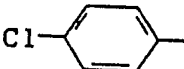
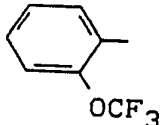
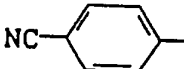
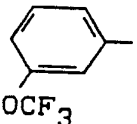
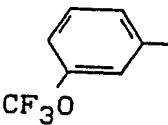
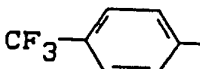
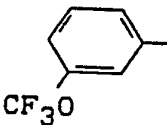
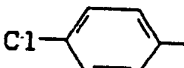
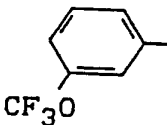
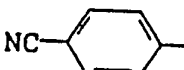
são novos, fazem parte da presente invenção e podem ser preparados como já foi descrito.

Os compostos de fórmula (VIII) necessários para o efeito são compostos genericamente conhecidos da química orgânica.

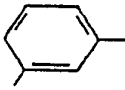
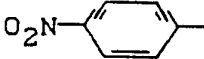
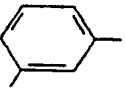
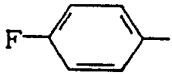
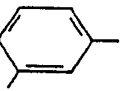
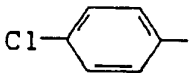
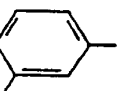
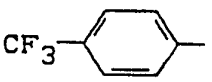
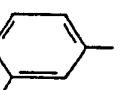
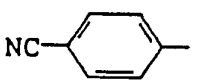
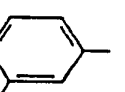
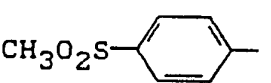
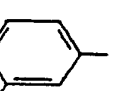
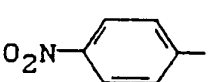
Em particular, além dos produtos de partida de fórmula (III) mencionados concretamente nos exemplos de preparação, citam-se os compostos de fórmula (Id) que simultaneamente são em parte produtos finais da invenção:



T A B E L A 3

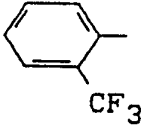
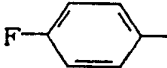
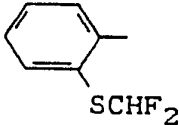
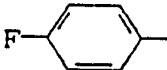
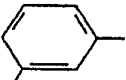
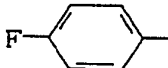
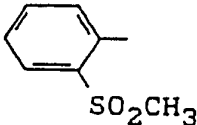
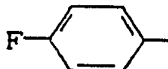
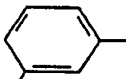
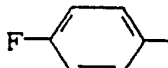
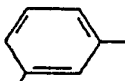
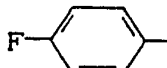
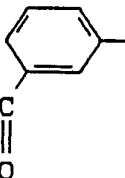
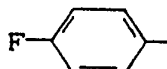
R ¹	Ar ¹
	
	
	
	
	
	
	
	

T A B E L A 3 (cont.)

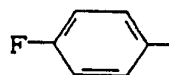
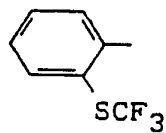
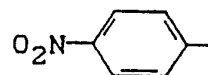
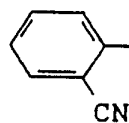
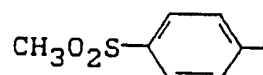
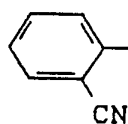
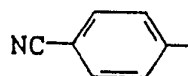
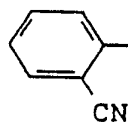
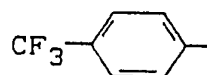
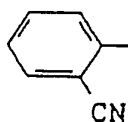
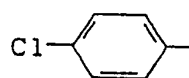
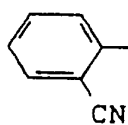
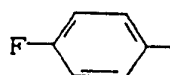
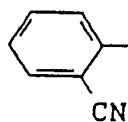
R ¹	Ar ¹
 CF ₃ O ₂ S	
 CH ₃ O ₂ C	
 CH ₃ O ₂ C	
 CH ₃ O ₂ C	
 CH ₃ O ₂ C	
 CH ₃ O ₂ C	
 CH ₃ O ₂ C	

W. J. ...

T A B E L A 3 (cont)

R ¹	Ar ¹
	
	
	
	
	
	
	

T A B E L A 3 (cont.)

 R^1 Ar^1 

T A B E L A 3 (cont.)

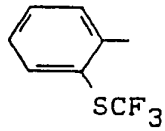
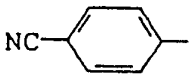
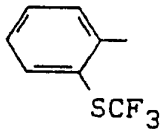
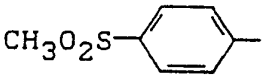
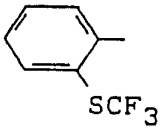
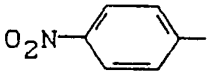
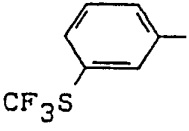
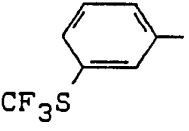
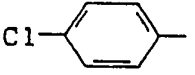
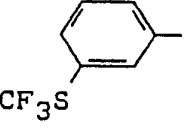
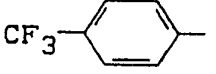
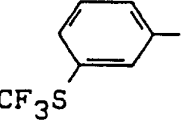
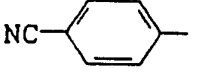
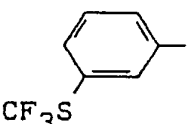
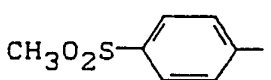
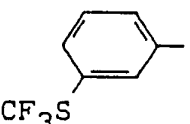
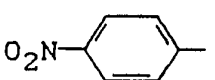
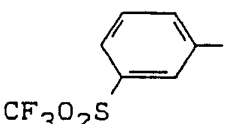
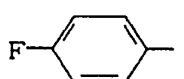
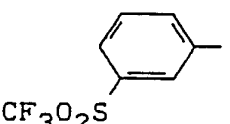
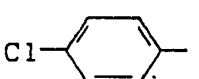
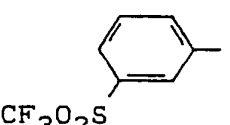
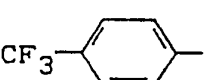
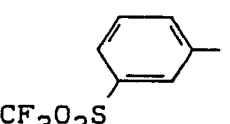
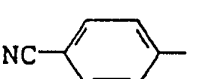
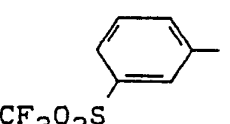
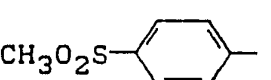
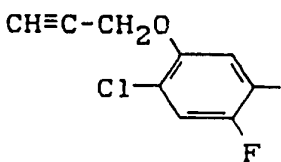
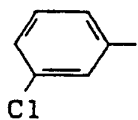
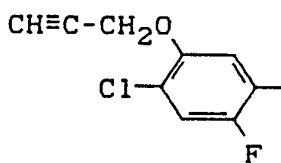
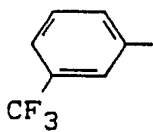
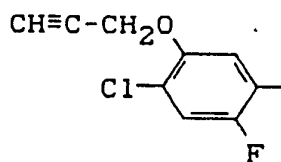
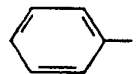
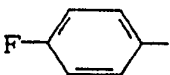
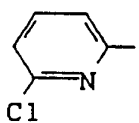
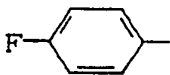
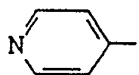
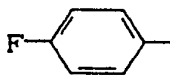
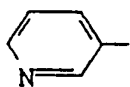
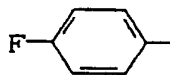
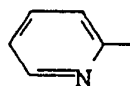
R^1	Ar^1
	
	
	
	
	
	
	

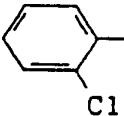
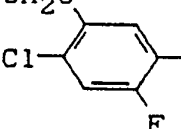
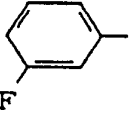
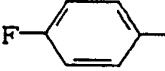
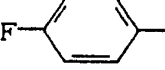
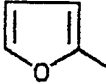
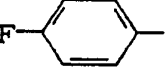
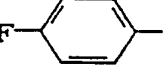
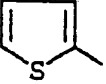
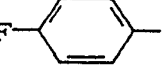
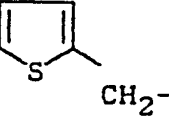
TABELA 3 (cont.)

R ¹	Ar ¹
	
	
	
	
	
	
	

T A B E L A 3 (cont.)

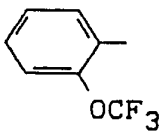
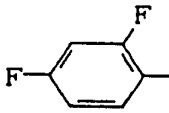
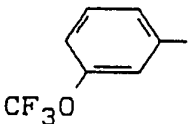
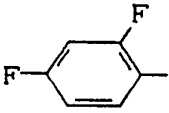
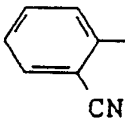
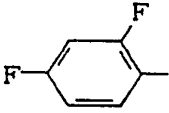
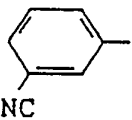
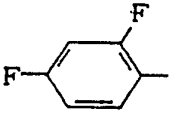
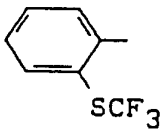
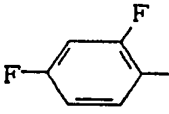
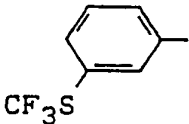
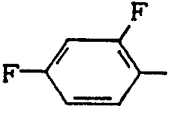
 R^1 Ar^1 

T A B E L A 3 (Cont.)

R^1	Ar^1
	$CH\equiv C-CH_2O$ 
	
	
	
	
	
	

W. J. Jones

T A B E L A 3 (cont.)

R ¹	Ar ¹
	
	
	
	
	
	

T A B E L A 3 (Cont.)

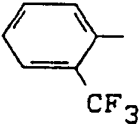
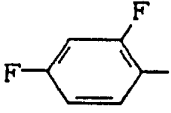
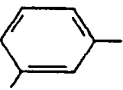
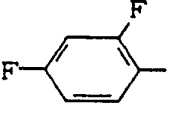
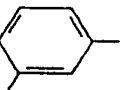
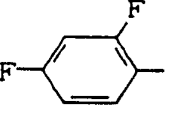
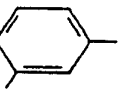
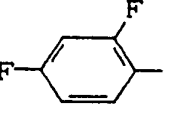
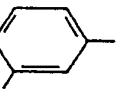
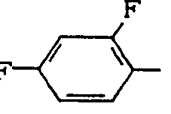
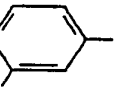
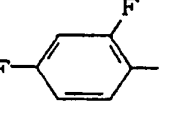
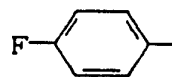
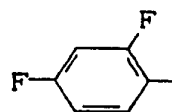
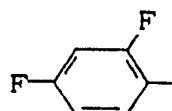
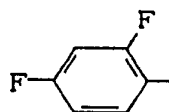
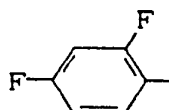
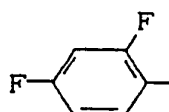
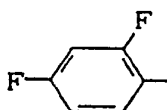
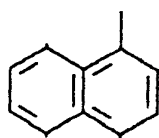
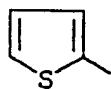
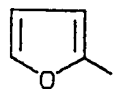
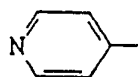
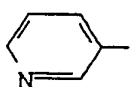
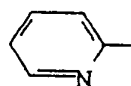
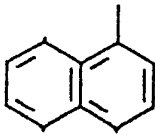
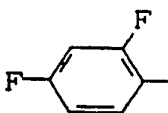
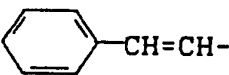
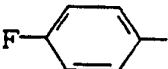
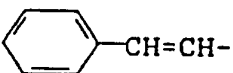
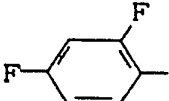
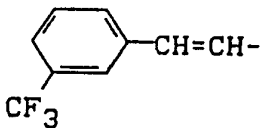
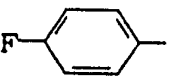
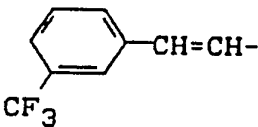
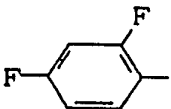
R ¹	Ar ¹
	
 CF ₃ O ₂ S	
 CH ₃ O ₂ C	
 CH ₃ O ₂ S	
 CH ₃ O ₂ C	
 CF ₃ O ₂ S	

TABELA 3 (Cont.)

 R^1 Ar^1 

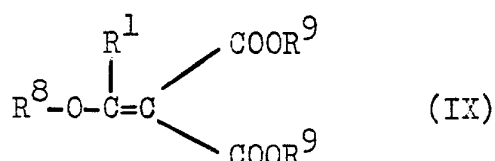
T A B E L A 3 (Cont.)

R^1	Ar^1
	
	
	
	
	

Os derivados de pirazolino-5-ona de fórmula (VI) são em parte conhecidos e em parte são objecto de um pedido de patente da Requerente que não foi ainda divulgado publicamente (ver Pedido de Patente Alemão P 3 625 686).

Os derivados de pirazolino-5-ona novos e conhecidos de fórmula (VI) são obtidos por exemplo

1º.) Fazendo reagir num primeiro passo alcoximetilenomalonatos de fórmula (IX)



em que

R^1 tem o significado indicado acima e

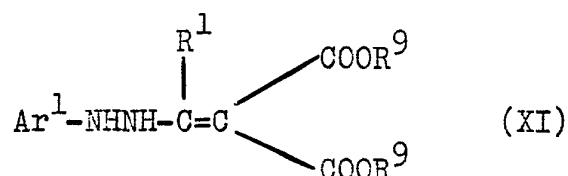
R^8 e R^9 independentemente um do outro representam metilo ou etilo,

com arilhidrazinas de fórmula (X)



em que

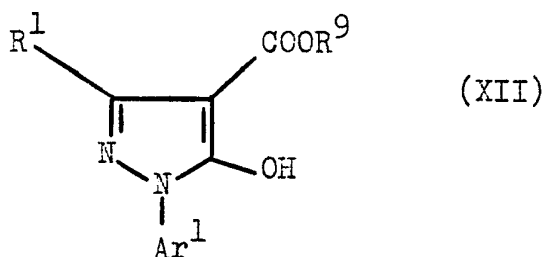
Ar^1 tem o significado indicado acima, eventualmente na presença de um diluente, como por exemplo metanol ou etanol, a temperaturas compreendidas entre 10°C e 80°C, podendo o produto intermediário, que se forma numa fase intermédia, de fórmula (XI)



em que

R^1 , R^9 e Ar^1 têm os significados indicados acima,

ser eventualmente isolado e ser ciclizado num passo de reacção separado,
e num segundo passo, os pirazolcarboxilatos assim obtidos de fórmula (XII)



em que

R^1 , R^9 e Ar^1 têm os significados indicados acima, serem descarboxilados, eventualmente na presença de um diluente, como por exemplo, metanol e eventualmente na presença de uma base, como por exemplo hidróxido de sódio, a temperaturas compreendidas entre 30 e 70°C.

A ciclização e a descarboxilação subsequente podem eventualmente ser também realizadas numa só fase da reacção como processo "sem isolamento" (Eintopfverfahren) (ver por exemplo Liebigs Ann. Chem. 373, 142 (1910) assim os exemplos de preparação).

Os alcoximetileno-malonatos de fórmula (IX) são compostos genericamente conhecidos da química orgânica.

As arilhidrazinas de fórmula (X) ou são conhecidas ou podem ser obtidas por processos conhecidos (ver por exemplo Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Volume X, 2; p. 203, ed. Thieme Verlag, Stuttgart 1967)

ou também se obtêm os compostos de fórmula (VI)

2º.) Fazendo-se reagir β -cetoésteres de fórmula (XIII)



em que

R^1 e R^9 têm os significados indicados acima, com arilhidrazinas de fórmula (X) eventualmente na presença de um diluente como por exemplo tolueno, e eventualmente na presença de um catalisador como por exemplo ácido p-toluenosulfônico a temperaturas compreendidas entre 0 e 120°C (ver por exemplo J. Am. Chem. Soc. 64, 2133 (1942),

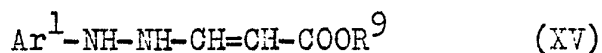
ou

- 3.) Fazendo-se reagir propiolatos de fórmula (XIV)



em que

R^9 tem o significado acima indicado, com arilhidrazinas de fórmula (X), eventualmente na presença de um diluente, como por exemplo tolueno, a temperaturas compreendidas entre 0°C e 120°C, e fazendo-se reagir as substâncias intermediárias assim obtidas de fórmula (XV)

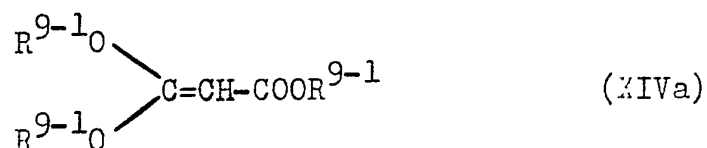


em que

Ar^1 e R^9 têm os significados indicados acima, na presença de uma base forte como por exemplo metilato de sódio, e eventualmente na presença de um diluente como por exemplo metanol, a temperaturas compreendidas entre 0 e 80°C,

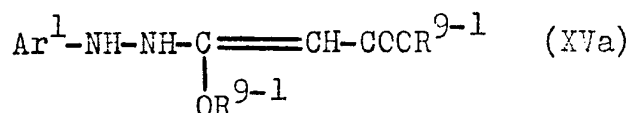
ou

93
4º.) Fazendo-se reagir compostos de fórmula (XIVa)



em que

R^{9-1} representa alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo ou etilo, com arilhidrazinas de fórmula (X) eventualmente na presença de um diluente como por exemplo etanol, a temperaturas compreendidas entre 0 e 120°C, e se fizerem reagir compostos intermediários assim obtidos de fórmula (XVa)



em que

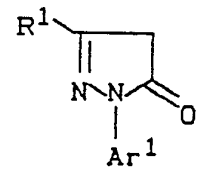
Ar^1 e R^{9-1} têm os significados indicados acima, na presença de uma base forte como por exemplo metilato de sódio, e eventualmente na presença de um diluente como por exemplo etanol, a temperaturas compreendidas entre 50 e 150°C.

Os propiolatos de fórmula (XIV) e os compostos de fórmula (XIVa) são compostos genericamente conhecidos da química orgânica ou podem ser preparados por métodos conhecidos

Em particular, além dos compostos citados nos exemplos de preparação, referem-se os seguintes derivados de pirazolino-5-ona de fórmula (VI):

W. J. ...

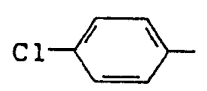
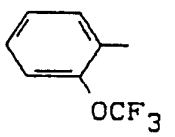
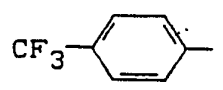
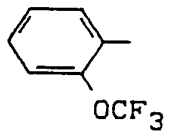
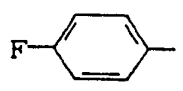
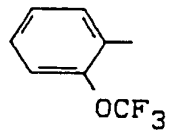
T A B E L A 4



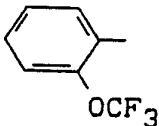
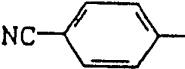
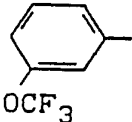
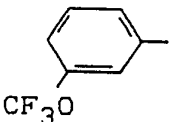
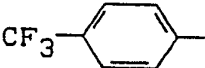
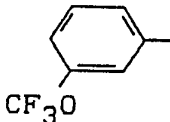
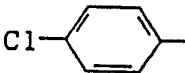
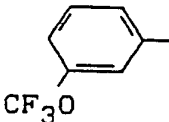
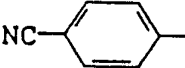
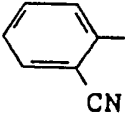
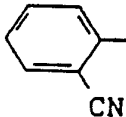
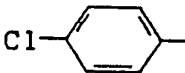
(VI)

R¹

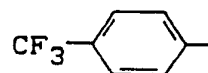
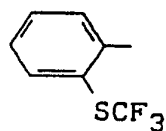
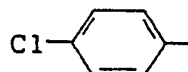
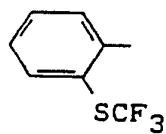
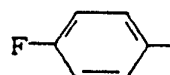
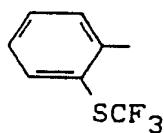
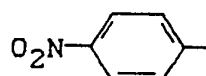
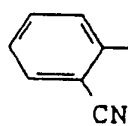
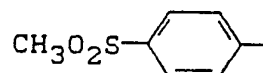
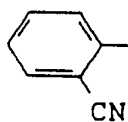
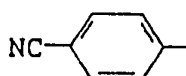
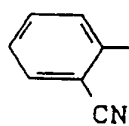
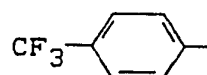
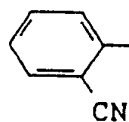
Ar¹



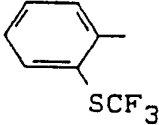
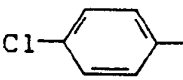
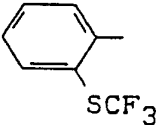
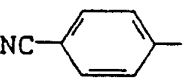
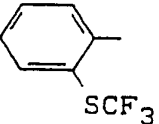
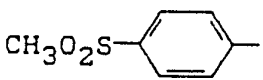
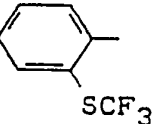
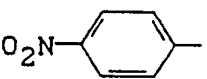
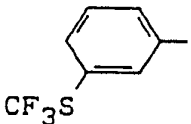
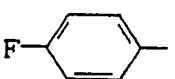
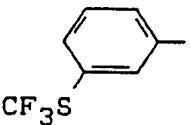
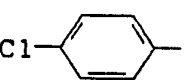
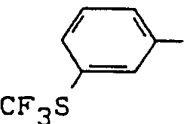
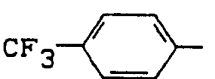
T A B E L A 4 (cont.)

R^1	Ar^1
	
	
	
	
	
	
	

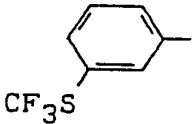
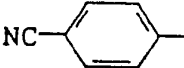
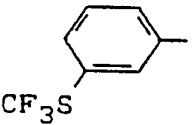
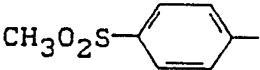
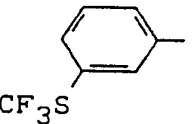
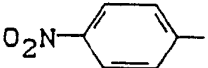
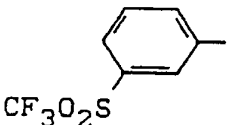
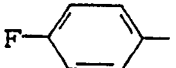
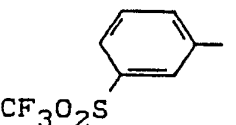
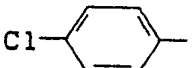
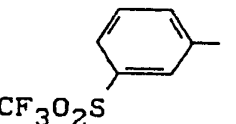
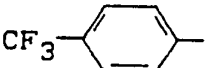
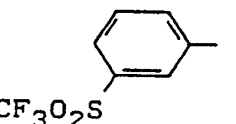
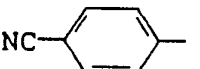
T A B E L A 4 (cont.)

 R^1 Ar^1 

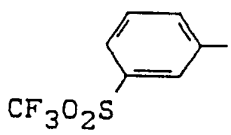
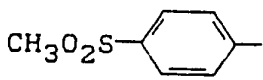
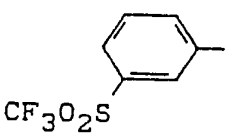
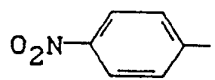
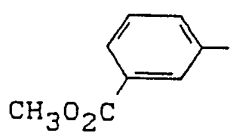
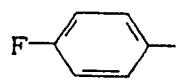
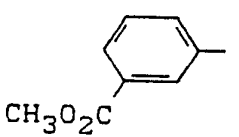
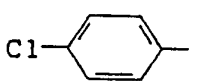
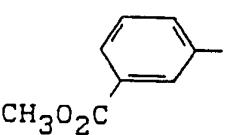
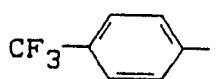
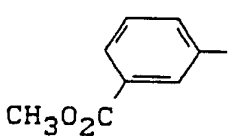
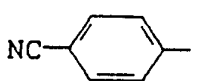
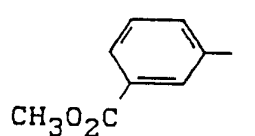
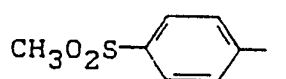
T A B E L A 4 (cont.)

R^1	Ar^1
	
	
	
	
	
	
	

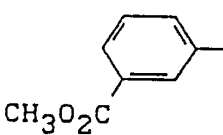
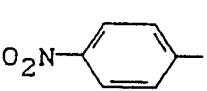
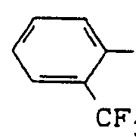
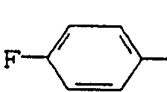
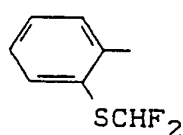
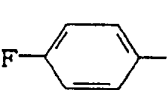
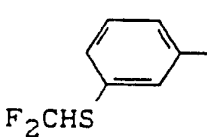
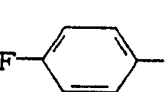
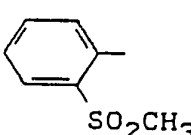
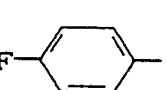
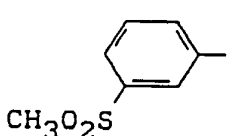
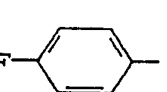
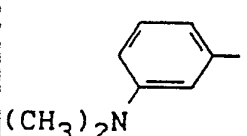
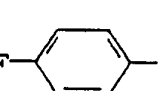
T A B E L A 4 (cont.)

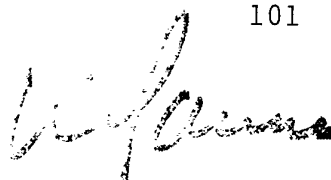
R ¹	Ar ¹
	
	
	
	
	
	
	

T A B E L A 4 (cont.)

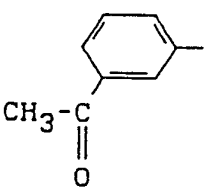
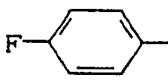
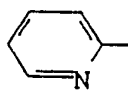
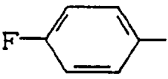
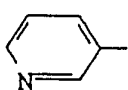
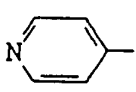
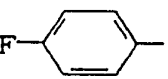
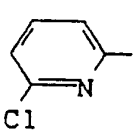
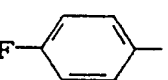
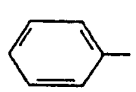
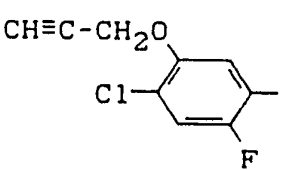
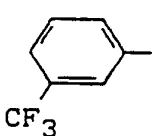
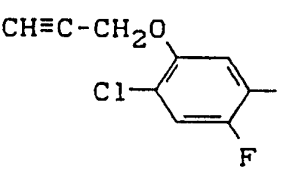
R ¹	Ar ¹
	
	
	
	
	
	
	

T A B E L A 4 (cont.)

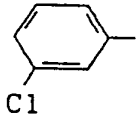
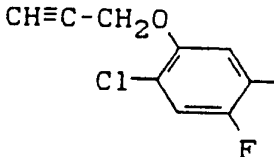
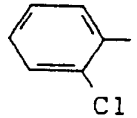
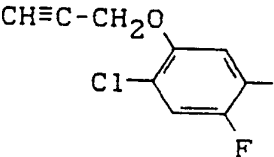
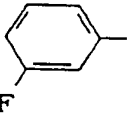
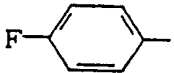
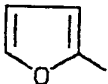
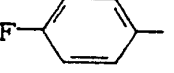
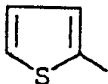
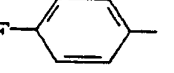
R^1	Ar^1
 CH_3O_2C	 O_2N
 CF_3	 F
 $SCHF_2$	 F
 F_2CHS	 F
 SO_2CH_3	 F
 CH_3O_2S	 F
 $(CH_3)_2N$	 F



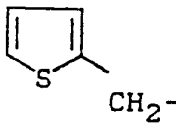
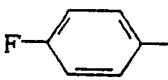
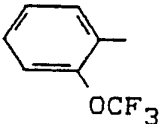
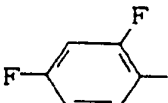
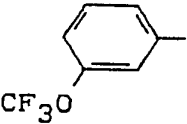
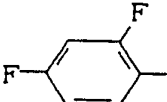
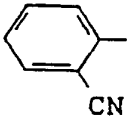
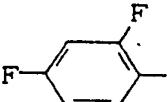
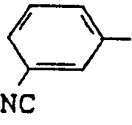
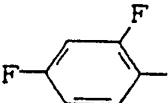
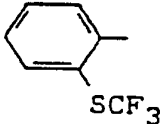
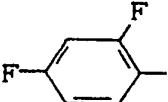
T A B E L A 4 (cont.)

R^1	Ar^1
	
	
	
	
	
	
	

T A B E L A 4 (cont.)

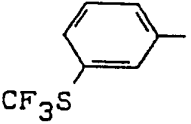
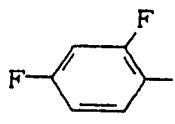
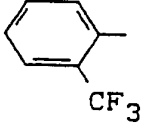
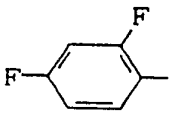
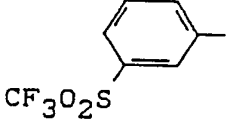
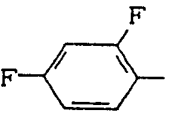
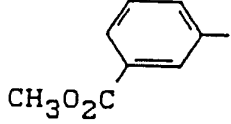
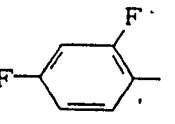
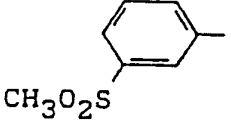
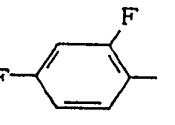
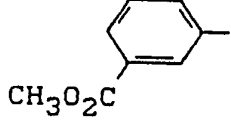
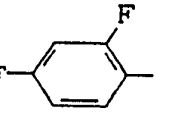
R^1	Ar^1
	
	
	
	
	
	
	

T A B E L A 4 (cont.)

R^1	Ar^1
	
	
	
	
	
	

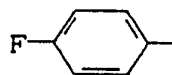
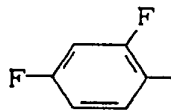
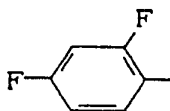
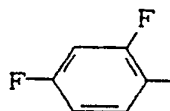
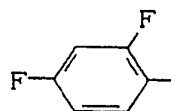
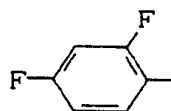
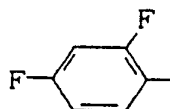
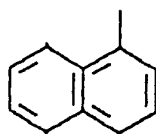
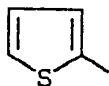
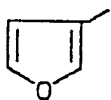
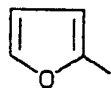
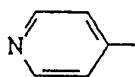
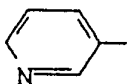
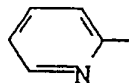
W. J. ...

T A B E L A 4 (cont.)

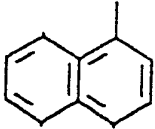
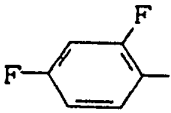
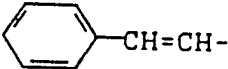
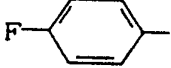
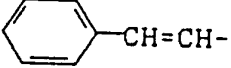
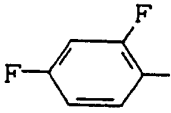
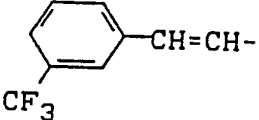
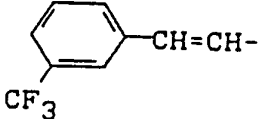
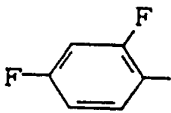
R ¹	Ar ¹
	
	
	
	
	
	

W. J. ...

T A B E L A 4 (cont.)

 R^1 Ar^1 

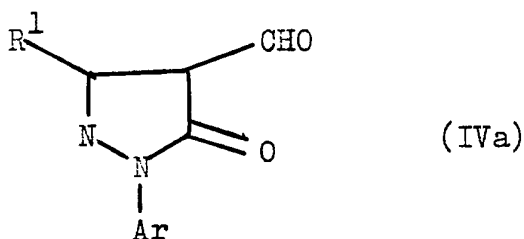
T A B E L A 4 (cont.)

R^1	Ar^1
	
	
	
	
	

As aminas também utilizadas como compostos de saída nos processos (Ia/ α) e (Ia/ β) de acordo com a invenção, são genericamente definidas pela fórmula (II). Nesta fórmula (II) R^7 representa os radicais que já foram indicados para este substituinte quando da descrição das substâncias de fórmula (Ia) de acordo com a invenção.

As aminas de fórmula (II) são compostos genericamente conhecidos da química orgânica.

Os derivados de 4-formil-pirazolino-5-ona, utilizados como compostos de saída para a preparação de derivados substituintes de pirazolino-5-ona de fórmula (I), de fórmula (IVa)



em que

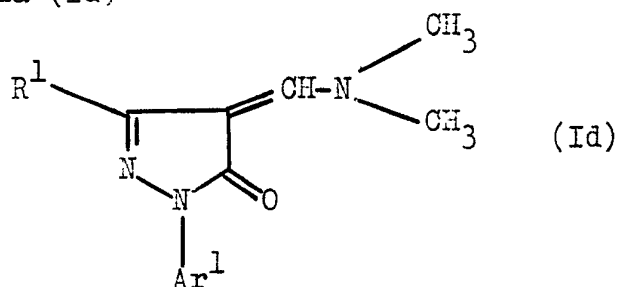
R^1 e Ar têm os significados que já foram indicados para estes substituintes em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (I),

são em parte conhecidos [Kurkorskaya, L. N., Zh. Org. Khim., 11 (8) 1734 (1975)]7.

Os derivados de 4-formil-pirazolino-5-ona, também utilizados como compostos de partida no processo (Ia/ β) de acordo com a invenção, são genericamente definidos pela fórmula (IV). Nesta fórmula (IV) R^1 e Ar^1 representam os radicais que já foram indicados para estes substituintes em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (Ia) de acordo com a invenção.

Os compostos de fórmula (IV) são novos e em parte são compostos da presente invenção.

Os compostos de fórmula (IV) podem ser obtidos hidrolisando se derivados de 4-(N,N-dimetilamino-metilideno)-pirazolino-5-ona de fórmula (Id)



em que

R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima, eventualmente na presença de um diluente e na presença de uma base. A preparação das substâncias de partida de fórmula (IV) é realizada de preferência com utilização de diluentes.

Nesta qualidade interessam praticamente todos os dissolventes orgânicos inertes. Pertencem a estes de preferência hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos eventualmente halogenados, como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, éter de petróleo, benzina, ligroina, benzeno, tolueno, xileno, cloreto de metileno, cloreto de etileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, clorobenzeno e o-diclorobenzeno, éteres, como éter dietílico e dibutílico, éter glicoldimetílico e éter diglicoldimetílico, tetrahidrofurano e dioxano, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona e metilisobutilcetona, ésteres como acetato de metilo e de etilo, nitrilo como por exemplo acetonitrilo e propionitrilo, amidas como por exemplo dimetilformamida, dimetilacetamida e N-metilpirrolidona, bem como sulfóxido de dimetilo, tetrametilenossulfona e triamida do ácido hexametilfosfórico.

Como bases interessam hidróxidos de metais alca-

linos, como por exemplo hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, hidróxidos de metais alcalino-terrosos como por exemplo hidróxido de cálcio, carbonatos e alcoólatos alcalinos como carbonatos de sódio e de potássio, metilatos ou etilatos de sódio e de potássio, os quais são utilizados em excesso.

As hidroxilaminas, também utilizadas como compostos de partida para a preparação dos derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ib) são genericamente definidas pela fórmula (V). Nesta fórmula (V) R^6 representa de preferência os radicais que já foram indicados como preferidos para este substituintes a propósito da descrição das substâncias de fórmula (Ib) de acordo com a invenção.

As hidroxilaminas de fórmula (V) são compostos genericamente conhecidos da química orgânica.

Os derivados de 4-(N,N-dimetilamino-metilideno)-pirazolino-5-ona, também utilizados como substâncias de partida na preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmulas (Ia), (Ib) e (Ic), os quais fazem parte da presente invenção, são genericamente definidos pela fórmula (Id).

A 1,3,5-triazina de fórmula (VII), também necessária para a preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ic) segundo a variante do processo (Ic/ β), é um composto genericamente conhecido da química orgânica.

As pirazolino-5-onas, também necessárias como substâncias de partida para utilização na preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmula (Ic) segundo a variante do processo (Ic/ β), são genericamente definidas pela fórmula (VI). Nesta fórmula (VI) R^1 e Ar^1 representam de preferência os radicais que já foram citados como preferidos para estes substituintes em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (Ic) de acordo com a invenção.

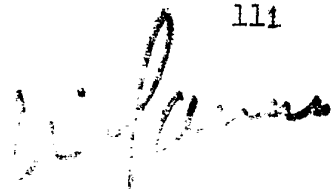
Os compostos de fórmula (VI) foram já descritos acima na descrição das substâncias de partida para a preparação de novos compostos de fórmula (Id).

Os processos para a preparação de novos derivados de pirazolino-5-ona de fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e (Id) são de preferência realizados com utilização de diluentes.

Como diluentes interessam praticamente todos os dissolventes orgânicos inertes, ou sistemas aquosos. Pertencem a estes de preferência álcoois como metanol, etanol, metoxietanol, propanol, ou t-butanol, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, eventualmente halogenados, como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, éter de petróleo, benzina, ligroina, benzeno, tolueno, xileno, cloreto de metileno, cloreto de etilo, clorofórmio, tetracloreto de carbono, clorobenzeno e o-diclorobenzeno, éter como éter dietílico e éter dibutílico, éter glicoldimetílico e éter diglicoldimetílico, tetrahidrofurano e dioxano, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona e metilisobutilcetona, ésteres como acetato de metilo e de etilo, nitrilo, como por exemplo acetonitrilo, propionitrilo, amidas como por exemplo dimetilformamida, dimetilacetamida e N-metil-pirrolidona, bem como sulfóxido de dimetilo, tetrametilenossulfona e triamida do ácido hexametilfosfórico, ou também água ou sistemas bifásicos aquoso-orgânico, como diclorometano-água ou tolueno-água.

As temperaturas da reacção nos processos para a preparação de novos derivados de pirazolino-5-ona de fórmulas (Ia), (Ib), (Ic), e (Id) podem variar dentro de grandes intervalos. Em geral trabalha-se a temperaturas compreendidas entre 0 e 180°C, de preferência a temperaturas entre 10 e 150°C.

O processo para a preparação de novos derivados de pirazolino-5-ona de fórmula (Ia) até (Id) são realizados em geral à pressão normal. Em determinadas condições, porém, pode também trabalhar-se com pressões mais elevadas ou mais reduzi-



das.

Para a realização do processo para a preparação de novos derivados de pirazolino-5-ona de fórmulas (Ia), (Ib), (Ic), e (Id) as substâncias de partida necessárias em cada caso são em geral utilizadas em quantidades aproximadamente equimoleculares. Mas também é possível utilizar em grande excesso um dos dois componentes presentes em cada caso. As misturas reactivas são agitadas por várias horas à temperatura necessária para cada caso. O tratamento pós-reactivo e o isolamento são realizados por métodos correntes.

Os compostos de fórmulas (Ia) até (Id) de acordo com a invenção, ou os compostos de fórmula (I) utilizados de acordo com a invenção, podem eventualmente ser transformados em compostos salinos com um ácido ou uma base.

Para a preparação de sais de adição de ácido dos compostos de fórmulas (I) até (Id) interessam de preferência os seguintes ácidos: os ácidos halogeneto de hidrogénio, como por exemplo os ácidos clorídricos e bromídrico, especialmente o ácido clorídrico, e ainda os ácidos fosfórico, azótico, sulfúrico, ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos mono e bifuncinais, como por exemplo os ácidos acético, maleico, succínico, fumárico, tartárico, cítrico, salicílico, sórbico, láctico, assim como ácidos sulfónico, como por exemplo os ácidos p-toluenosulfónico e 1,5-naftalinodissulfónico.

Os sais de adição de ácido dos compostos de fórmulas (I) até (Id) podem ser facilmente obtidos por métodos correntes de formação de sais, por exemplo por dissolução de um composto de fórmulas (I) até (Id) num dissolvente inerte apropriado e adição do ácido à solução, por exemplo de ácido clorídrico, e podem ser isolados de modo corrente, por exemplo separando-os por filtração e podem ser eventualmente purificados por lavagem com um dissolvente orgânico inerte.

Para a preparação dos sais de adição de base dos

compostos de fórmula (Ib) interessam de preferência aminas: as alquilaminas, como por exemplo metilamina e dimetilamina; cicloalquilaminas como por exemplo ciclopentilamina e ciclohexilamina; aminas heterocíclicas como piperidina, pirrolidina e pirazol. Também interessam hidróxidos alcalinos e alcalinoterrosos, como por exemplo hidróxidos de sódio e de potássio. A preparação pode ser realizada como foi descrito para os sais de adição de ácido.

As condições do processo para a preparação de derivados de pirazolino-5-ona de fórmula (If) de acordo com as variantes do processo (If/ α e β) correspondem às condições de reacção que já foram citadas acima na descrição dos processos (Ia/ α e β).

As aminas necessárias como substâncias de partida nos processos (If/ α e β) de acordo com a invenção são genericamente definidas pela fórmula (IIa). Na fórmula (IIa) R^{7-1} representa os radicais que já foram indicados para estes substituintes em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (If) de acordo com a invenção. As aminas de fórmula (IIa) são compostos conhecidos da química orgânica.

Sobre os compostos de fórmula (IIIa), também necessários, já foram feitas acima referências pormenorizadas aquando da descrição das substâncias de fórmula (III). Na fórmula (IIIa) R^{1-1} tem os significados que já foram mencionados para este substituinte na descrição das substâncias de fórmula (If) de acordo com a invenção.

Os derivados de 4-formil-pirazolino-5-ona de fórmula (IVb), necessários no processo (If/ β), enquadram-se nos compostos de fórmula (IV) acima descritos. R^{1-1} tem na fórmula (IVb) os significados que já foram citados para este radical na descrição das substâncias de fórmula (If).

As arilhidrazinas de fórmula (X) e os compostos de fórmulas (XVI) e (XIX) necessários para os processos para

— a preparação de derivados substituídos de pirazolino-5-ona de fórmulas (I) ou (Ia), (Ib), (Ic) e (Id) com $R^1 = -NH-CO-R^{10}$, ou são conhecidos ou podem ser facilmente preparados por métodos conhecidos [ver por exemplo Chem. Ber. 28, 478 (1985)]7.

Nas fórmulas (X), (XVII), (XVIII), (XIX) e (VIa) Ar^1 e R^{11} têm os significados que já foram indicados para estes substituintes na descrição das substâncias de fórmulas (Ia), (Ib), (Ic), ou (Id) de acordo com a invenção.

Os primeiros e segundo passos dos processos são realizados de preferência na presença de um diluente.

Interessam como diluentes neste caso praticamente todos os dissolventes orgânicos inertes. Pertencem a estes de preferência álcoois como metanol, etanol, metoxietanol, propanol, ou t-butanol, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, eventualmente halogenados, como pentano, hexano, heptano, ciclohexano, éter de petróleo, benzina, ligroina, benzeno, tolueno, xileno, cloreto de metileno, cloreto de etileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, clorobenzeno e o-diclorobenzeno, éteres como éter dietílico e dibutílico, éteres glicoldimetílico e diglicoldimetílico, tetrahidrofurano e dioxano, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona e metilisobutilcetona, ésteres como acetato de metilo e de etilo, ácido acético, nitrilos como por exemplo acetonitrilo e propionitrilo, amidas como por exemplo dimetilformamida, dimetilacetamida e N-metil-pirrolidona, assim como sulfóxido de dimetilo, tetrametilenosulfona e triamida de ácido hexametilfosfórico. O segundo passo do processo é realizado na presença de bases fortes. Utilizam-se de preferência metilato de sódio e etilato de sódio.

As temperaturas da reação, tanto no primeiro como também no segundo passos, podem variar dentro de grandes intervalos. Em geral trabalha-se a temperaturas compreendidas entre 0 e 180°C, de preferência a temperaturas entre 10 e 150°C.

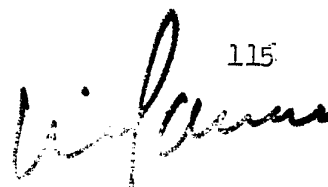
Para a realização do processo do primeiro e do segundo passos em cada caso as substâncias de partida necessárias são utilizadas em geral em quantidades aproximadamente equimoleculares. Também é possível, todavia, utilizar em grande excesso um ou dois componentes necessários para cada caso.

Como diluentes para a realização da acilação dos compostos de fórmula (XVIII) interessam dissolventes orgânicos inertes. Utilizam-se de preferência hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, eventualmente halogenados, como benzina, benzeno, tolueno, xileno, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, éter de petróleo, ligroína, cloreto de metileno, cloreto de etileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, clorobenzeno ou diclorobenzeno, éteres como éter dietílico ou éter diisopropílico, éter etilenoglicol-dimetílico, tetrahidrofurano ou dioxano, cetonas como acetona ou butanona, metilisopropilcetona, ou metilisobutilcetona, ésteres como acetato de etilo, nitrilos como acetonitrilo ou propionitrilo, amidas como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona ou triamida de ácido hexametilfosfórico.

Se se utilizarem compostos de fórmula (XIX) na forma líquida também é possível utilizar estes como diluentes, quando num correspondente excesso.

Interessam como agentes de ligação de ácidos para a acilação todas as bases orgânicas e inorgânicas utilizáveis correntemente. Utilizam-se de preferência hidróxidos ou carbonatos de metais alcalinos, como por exemplo hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio ou carbonato de potássio, e também aminas terciárias como por exemplo trietilamina, N,N-dimetilanilina, piridina, 4-(N,N-dimetilamino)-piridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) ou diazabicycloundeceno (DBU).

As temperaturas da reacção na acilação podem variar dentro de um grande intervalo. Em geral trabalha-se a tem



— temperaturas compreendidas entre 0 e +180°C, de preferência entre 10 e 150°C.

Para a realização da acilação introduz-se por mole de 3-amino-pirazolino-5-ona de fórmula (XVIII) em geral 1 a 20 mol e de preferência 1 a 15 moles do agente de acilação de fórmula (XIX) e em geral 1 a 3 moles e de preferência 1 a 2 mol do agente de ligação de ácidos. A condução da reacção, o tratamento pós-reactivo e o isolamento dos compostos de fórmula (VIa) são realizados de forma convencional.

As substâncias activas utilizáveis de acordo com a invenção podem ser utilizadas como desfolhantes, desicantes, exterminantes de ervas daninhas, e em especial como herbicidas. Por ervas daninhas, no sentido mais lato, entendem-se as plantas que crescem em locais onde são indesejáveis. O actua-rem as substâncias de acordo com a invenção como herbicidas totais ou selectivos, depende essencialmente da quantidade aplicada.

As substâncias activas de acordo com a invenção podem ser utilizadas, por exemplo, nas seguintes plantas:

Ervas daninhas dicotiledóneas das espécies: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Culturas dicotiledóneas das espécies: Gossypium, Glicine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cuburbita.

— Ervas daninhas monocotiledóneas das espécies: Echinochloa, Se-

- taria, panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Culturas monocotiledóneas das espécies: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

A utilização das substâncias activas de acordo com a invenção não está, porém, de modo algum, limitada a estas espécies, mas estende-se também, de igual modo, a outras plantas.

Os compostos, em função da concentração, prestam-se ao combate total a ervas, por exemplo em locais industriais e vias férreas, em caminhos e em lugares com e sem crescimento de árvores. Os compostos podem ser igualmente utilizados no combate a ervas daninhas em culturas perenes, por exemplo em florestas, árvores ornamentais, árvores de fruta, vinhas, citrinos, noqueiras, bananas, café, chá, borracha, palmeira, cacau, plantas de frutos carnudos e culturas de lúpulo, e para combate selectivo a ervas daninhas em culturas anuais.

As substâncias activas de acordo com a invenção prestam-se bastante bem para o combate selectivo a ervas daninhas monocotiledóneas e dicotiledóneas em culturas tanto de monocotiledóneas como de dicotiledóneas, quer pelo processo pré-emergência quer pelo de pós-emergência.

As substâncias activas utilizáveis de acordo com a invenção possuem uma forte acção microbida e podem ser utilizadas para o combate de microrganismos indesejáveis. As substâncias activas prestam-se para utilização como meios de protecção fitossanitárias, especialmente como fungicida.

- Os fungicidas são utilizados na protecção fitossa-

nitária para o combate a plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomicetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos, e deuteromicetos.

Como exemplos mas sem carácter de limitação, citam-se alguns bacilos de doenças causadas por fungos e bactérias que se enquadram nos enumerados anteriormente:

Espécies Pythim, como por exemplo *Pythium ultimum*;

Espécies *Phytophthora*, como por exemplo *Phytophthora infestans*;

Espécies *Pseudoperonospora*, como por exemplo *Pseudoperonospora humuli* ou *Pseudoperonospora cubense*;

Espécies *Plasmopara*, como por exemplo *Plasmopara viticola*;

Espécies *Peronospora*, como por exemplo *Peronospora pisi* ou *P. brassicae*;

Espécies *Erysiphe*, como por exemplo *Erysiphe graminis*;

Espécies *Sphaerotheca*, como por exemplo *Sphaerotheca fuliginea*;

Espécies *Podosphaera*, como por exemplo *Podosphaera leucotricha*;

Espécies *Venturia*, como por exemplo *Venturia inaequalis*;

Espécies *Pyrenophora*, como por exemplo *Pyrenophora teres* ou *P. graminea*;

(Forma conídeo: *Drechslera*, sinon.: *Helminthosporium*);

Espécies *Cochliobolus*, como por exemplo *Cochliobolus sativus*;

(Forma conídeo: *Drechslera*, sinon.: *Helminthosporium*);

Espécies *Uromyces*, como por exemplo *Uromyces appendiculatus*;

Espécies *Puccinia*, como por exemplo *Puccinia recondita*;

Espécies *Tilletia*, como por exemplo *Tilletia caries*;

Espécies *Ustilago*, como por exemplo *Ustilago nuda* ou *Ustilago avenae*;

- Espécies Pellicularia, como por exemplo Pellicularia sasakii;
- Espécies Pyricularia, como por exemplo Pyricularia oryzae;
- Espécies Fusarium, como por exemplo Fusarium culmorum;
- Espécies Botrytis, como por exemplo Botrytis cinerea;
- Espécies Septoria, como por exemplo Septoria nodorum;
- Espécies Leptosphaeria, como por exemplo Leptosphaeria nodorum;
- Espécies Cercospora, como por exemplo Cercospora canescens;
- Espécies Alternaria, como por exemplo Alternaria brassicae;
- Espécies Pseudocercospora, como por exemplo Pseudocercospora herpotrichoides.

A boa inocuidade às plantas das substâncias activas nas concentrações necessárias para o combate das doenças das plantas permite um tratamento das partes aéreas das plantas, de produtos de plantas e sementes, e do solo.

No tratamento de partes de plantas as concentrações das substâncias activas nas formas de aplicação podem variar dentro de um amplo intervalo. Situam-se em geral entre 1 e 0,000 1 % em peso, de preferência entre 0,5 e 0,00 1 % em peso.

No tratamento de sementes são necessárias em geral quantidades da substância activa desde 0,001 até 50 g por cada kg de sementes, preferivelmente de 0,01 até 10 g.

No tratamento do solo as concentrações de substância activa recomendadas oscilam entre 0,00001 até 0,1 % em peso, de preferência desde 0,0001 até 0,02 % no local de aplicação.

As substâncias activas utilizáveis de acordo com a invenção podem ser utilizadas com bastante êxito, tanto por via protectora como sistémica, contra Phytophthora em tomateiros.

Além disso as substâncias activas de acordo com a invenção exibem também uma eficácia fungicida contra Fyriculária no arroz.

As substâncias activas utilizáveis de acordo com a invenção podem ser transformadas em formulações correntes em função das suas propriedades físicas e/ou químicas, como soluções, emulsões, suspensões, pós, espumas, pastas, grânulos, aerossóis substâncias naturais e sintéticas impregnadas em substâncias activas, encapsulação fina em polímeros, e em revestimentos de sementes, e ainda em formulações com fumigantes, como cartuchos fumigantes, caixas fumigantes, espirais fumigantes e semelhantes, assim como formulações nebulizantes ULV a frio e a quente.

Estas formulações são preparadas de maneira conhecida, por exemplo por mistura das substâncias activas com diluentes, portanto dissolventes líquidos, gases liquefeitos sob pressão e/ou portadores sólidos, eventualmente através da utilização de agentes tensoactivos, portanto de emulsificantes e/ou dispersantes e/ou espumificantes. No caso da utilização de água como diluente, podem também ser usados como dissolventes auxiliares, por exemplo, dissolventes orgânicos. Como dissolventes líquidos interessam essencialmente: hidrocarbonetos aromáticos, como xileno, tolueno, ou alquilnaftalinas, hidrocarbonetos aromáticos clorados ou alifáticos clorados, como clorobenzenos, cloroetileno ou cloreto de metileno, hidrocarbonetos alifáticos, como ciclohexeno ou parafinas, como por exemplo fracções da destilação do petróleo, álcoois, como butanol ou glicol assim como os seus éteres e ésteres, cetonas, como acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona ou ciclohexanona, dissolventes fortemente polares, como dimetilformamida e dimetil-sulfóxido, assim como água. Por diluentes ou portadores gasosos liquefeitos entendem-se os líquidos que, à temperatura e pressão normais, são gasosos, por exemplo

impulsores de aerossóis, como hidrocarbonetos halogenados assim como butano, propano, azoto e dióxido de carbono. Como portadores sólidos interessam: produtos minerais naturais moídos, como caulino, argilas, talco, cré, quartzo, atapulgite, montmorilonite ou terras de diatomáceas, e produtos minerais sintéticos moídos, como sílica, alumina e silicatos finamente dispersos. Como portadores sólidos para granulados: minerais naturais triturados e fraccionados, como calcite, mármore, pedra-pomes, sepiolite, dolomite, assim como granulados sintéticos de produtos moídos orgânicos ou inorgânicos, assim como granulados de materiais orgânicos como serradura de madeira, cascas de noz de côco, maçarocas de milho e hastes de tabaco. Como agentes emulsionantes e/ou espumificantes: emulsionantes aniônicos e não iônicos, como ésteres de polioxietileno-ácido gordo, éteres polioxietileno-álcool gordo, por exemplo éter alquil-aril-poliglicólico, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo assim como hidrolisados de albumina. Como dispersantes: por exemplo lenhina, lexivias sulfíticas e metilcelulose.

Podem ser utilizados nas formulações agentes espessantes como carboximetil-celulose, polímeros naturais e sintéticos em pó, grãos ou massa gomosa, como goma arábica, álcool polivinílico, poliacetato de vinilo.

Podem ser utilizados corantes como pigmentos inorgânicos, por exemplo óxidos de ferro, dióxido de titânio, azul de ferrocianeto e corantes orgânicos, como corantes de alizarina, de azo-metal-ftalocianinas, e oligoelementos nutritivos como sais de ferro, magnésio, boro, cobre, cobalto, molibdénio e zinco.

As formulações contêm em geral entre 0,1 e 95 % em peso de substância activa, de preferência entre 0,5 e 90 %.

As substâncias activas utilizáveis de acordo com a invenção podem ser usadas tal qual ou na forma das suas for-

— mulações, e também em mistura com herbicidas conhecidos para o combate a ervas daninhas, sendo possível a formulação pronta ou a mistura em tanque.

Para as misturas podem ser utilizadas herbicidas conhecidos, tais como por exemplo N-(2-benzotiazolil)-N,N'-dimetilureia, 3-(3-cloro-4-metilfenil)-1,1-dimetilureia, 3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilureia, 3-(α, α, α -trifluor-m-tolil)-1,1-dimetilureia, 2-t-butilamino-4-etilamino-6-metiltio-s-triazina, 2-cloro-N-{/4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazino-2-il)-amino7-carbonil}-benzenossulfonamida, 4-amino-6-(1,1-dimetiletil)-3-metiltio-1,2,4-triazino-5(4H)-ona, 4-amino-6-(1,1-dimetiletil)-3-etiltio-1,2,4-triazino-5(4H)-ona, 1-amino-6-etiltio-3-(2,2-dimetilpropil)-1,3,5-triazino-2,4-(1H,3H)-diona, ácido 2-{4-/7(3-cloro-5-trifluormetil-2-piridinil)-oxi7-fenoxi}-propiónico, o enantiómero R do 2-{4-/7(3,5-dicloro-2-piridinil)-oxi7-fenoxi}-propionato de (trimetilsilil)-metilo, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)-propiónico, ácido 2-(4-cloro-2-metil-fenoxi)-propiónico, 3,5-diiodo-4-hidroxi-benzonitrilo, ácido /7(4-amino-3,5-dicloro-6-fluor-2-piridinil)oxi7-acético, 3-isopropil-2,1,3-benzotiadiazinona-(4)-2,2-dióxido, N-metil-2-(1,3-benzotiazol-2-iloxi)-acetanilida, α -cloro-2',6'-dietil-N-(2-propoxietil)-acetanilida, hexahidro-1H-azepino-1-carbamidato de tioletilo, N,N-dimetil-N'-(3,4-diclorofenil)-ureia, 2-cloro-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)-acetamida, 2'-cloro-2-(4-cloro-o-toliloxi)-acetanilida, 5-(2,4-diclorofenoxi)-2-nitrobenzoato de metilo, 2-/7-/7-/7(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazino-2-il)-amino7-carbonil7-amino7-sulfonil7-benzoato de metilo, 2-((((((4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino)-carbonil)-aminosulfonil)-metil)-benzoato de metilo, N-(3,4-diclorofenil)-propanamida. Algumas misturas surpreendentemente possuem também acção sinérgica.

— Também são possíveis misturas com outras substân-

— cias activas conhecidas, como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, substâncias repelentes de aves, nutrientes de plantas e agentes de melhoramento da estrutura do solo.

As substâncias activas podem ser usadas tal qual, na forma das suas formulações ou em formas de aplicação derivadas daquelas por diluição posterior, como as seguintes formas já prontas soluções, suspensões, emulsões, pós, pastas e granulados. A aplicação realiza-se de forma corrente, por exemplo por vazamento, rega, pulverização ou polvilhamento.

As substâncias activas de acordo com a invenção podem ser aplicadas tanto antes como também depois da emergência das plantas.

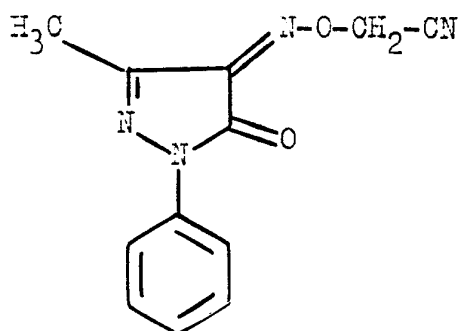
Podem também ser incorporadas no solo antes da sementeira.

As quantidades das substâncias activas empregue podem variar dentro de amplos intervalos. Dependem essencialmente da natureza do efeito pretendido. Em geral as doses de substância activa situam-se entre 0,01 e 15 kg de substância activa por hectare da superfície do solo, de preferência entre 0,05 e 10 kg por ha.

A utilização e a preparação das substâncias activas de acordo com a invenção depreende-se a partir dos seguintes exemplos.

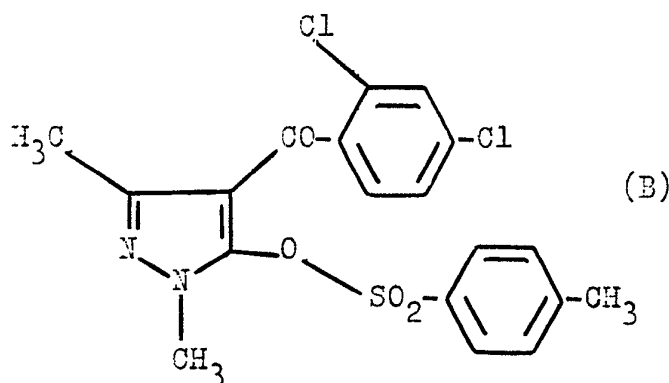
Exemplos de aplicação

Nos exemplos de aplicação seguintes as substâncias abaixo indicadas são utilizadas como substâncias de comparação:



(A)

4-(cianometiloximino)-3-metil-1-fenil-pirazolino-5-ona (conhecida da Especificação EP-OS 0 166 171) e



(B)

[4-(2,4-diclorobenzoil)-1,3-dimetilpirazol-5-il]-4-metilfenil-sulfonato (conhecida da Especificação DE-OS 2 513 750, pág. 43).

Exemplo A

Ensaio de pré-emergência

Dissolvente: 5 partes, em peso, de acetona

Emulsificante: 1 parte, em peso, de alquil-aril-poliglicol-éter

Para produzir um preparado conveniente de substância activa misturou-se 1 parte, em peso, de substância activa

— com a quantidade indicada de dissolvente, adicionou-se a quantidade indicada de emulsionante e dilui-se o concentrado com água até à concentração desejada.

Semearam-se sementes das plantas a ensaiar em solo normal e, passadas 24 horas, regaram-se com o preparado de substância activa. Procurou manter-se constante a quantidade de água por unidade de área. A concentração da substância activa no preparado não era de importância, só interessando a quantidade de substância activa por unidade de área. Após três semanas, avaliou-se a extensão dos danos causados às plantas, em percentagem, em comparação com o desenvolvimento do controle não tratado.

Os números significam:

0 % = sem acção (como o controle não tratado)

100 % = destruição total.

Neste teste por exemplo os compostos constantes do Quadro A a seguir exibem uma eficácia herbicida nitidamente melhor do que a da substância de comparação (B).

Quadro A	Subst. activa	Dose aplica- da g/ha	Teste de pré-emergência / estufa						Echino- chloa
			Algodão	Arroz	Amaranto	Beldroega	Sinapis	Viola	
B (conhecida)		500	0	0	0	0	0	0	0
Ia- 17		500	0	0	100	100	95	100	90
Ia- 42		500	10	20	100	100	80	100	70
Ia- 55		500	0	40	95	100	100	70	90
Ia- 87		500	10	0	100	100	70	70	40
Ia- 106		500	10	0	100	100	70	95	60
Ia-111		500	10	0	100	80	70	80	60
Ia-133		500	0	0	100	90	50	90	20
Ia-137		500	10	0	80	80	90	95	30
Ia-146		500	0	0	100	100	90	70	70
Ia-153		500	10	20	100	60	100	100	90
Ia-154		500	10	10	100	100	100	70	90
Ia-172		500	20	0	100	100	70	90	90
Ia-188		500	0	0	95	80	50	-	60
Ia-189		500	10	0	100	100	70	-	70
Ia-190		500	10	20	100	100	95	-	80

Exemplo B

Ensaio de pós-emergência

Dissolvente: 5 partes, em peso, de acetona

Emulsionante: 1 parte, em peso, de éter alquil-aril-poli-glicólico

Para a preparação de um conveniente preparado de substância activa mistura-se 1 parte, em peso, de substância activa com a quantidade indicada de dissolvente, adiciona-se a quantidade indicada de emulsionante e dilui-se o concentrado com água até à concentração desejada.

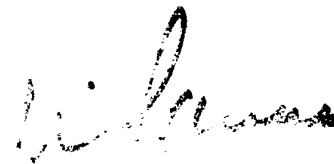
Com o preparado de substância activa regam-se as plantas em ensaio, que têm uma altura de 5 - 15 cm, de modo a aplicar a quantidade pretendida de substância activa para cada caso por unidade de área. A concentração da calda de rega é escolhida de modo a aplicar a quantidade pretendida de cada substância activa em 2000 l de água/ha. Após 3 semanas é avaliado o grau de danificação das plantas, em % de dano, por comparação com o desenvolvimento do controle não tratado.

Significados:

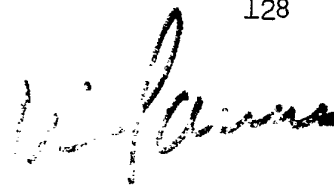
0 % = nenhuma acção (como o controle não tratado)

100 % = aniquilação total.

Neste teste mostram por exemplo os compostos constantes do Quadro B a seguir uma eficácia herbicida muito boa, especialmente no arroz e no trigo.


Quadro B

Subst. activa	Dose aplicada g/ha	<u>Teste de pós-emergência / estufa</u>				
		Arroz	Trigo	Amaranto	Galium	Viola
Ia- 17	1000	10	0	100	70	80
Ia- 42	1000	10	60	80	100	100
Ia- 55	1000	20	20	90	20	80
Ia- 87	500	10	0	80	-	70
Ia-111	1000	60	40	100	60	90
Ia-133	500	30	20	90	70	90
Ia-136	500	10	0	95	70	80
Ia-137	1000	0	0	95	50	95
Ia-142	1000	20	20	90	30	70
Ia-146	1000	10	10	95	80	50
Ia-153	1000	10	10	100	100	95
Ia-154	1000	20	10	60	30	70
Ia-172	1000	0	10	100	60	90
Ia-183	500	30	20	80	60	80
Ia-187	500	60	20	70	60	90
Ia-188	1000	30	0	80	10	80
Ia-189	1000	30	0	100	95	95
Ia-190	1000	30	0	90	50	100
						70

Exemplo C

Ensaio sobre Phytophthora (tomate) / sistêmico

Dissolvente: 4,7 partes, em peso, de acetona

Emulsionante: 0,3 partes, em peso, de éter alquil-aril-
-poliglicólico

Para a preparação de um conveniente preparado de substância activa mistura-se 1 parte, em peso, de substância activa com as quantidades indicadas de dissolvente e de emulsionante e dilui-se o concentrado com água até à concentração desejada.

Para a avaliação das propriedades sistêmicas o preparado de substância activa é vasado sobre solo padrão, no qual se encontram plantinhas em ensaio. Passados 3 dias após o tratamento as plantas são inoculadas com uma suspensão aquosa de esporos de Phytophthora infestans.

As plantas são colocadas numa câmara de incubação com 100 % de humidade relativa, a cerca de 20°C.

Passados 3 dias sobre a inoculação realiza-se a avaliação.

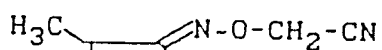
Neste ensaio mostram por exemplo os compostos de acordo com a invenção [(Ic)-17] , [(Ic)-27] , [(Ic)-57] , [(Ic)-67] , [(Ic)-127] e [(Ic)-137] uma melhor eficácia do que a da substância de comparação (A).

Quadro C

Teste com Phytophthora (Tomate) | sistêmica

Subst. Activa

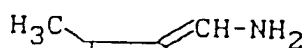
Ataque em % para uma concentra-
ção de subst. activa de 100 ppm



(A)

(conhecida)

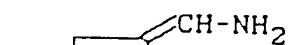
70



[(Ic)-1]

CF₃

10



[(Ic)-2]

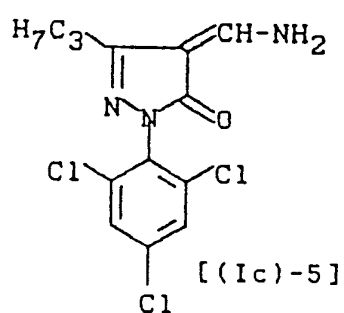
CF₃

24

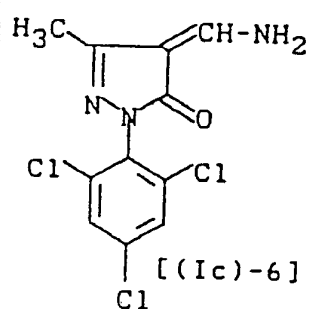
Quadro C (Cont.)

Teste com Phytophthora (Tomate) | sistêmica

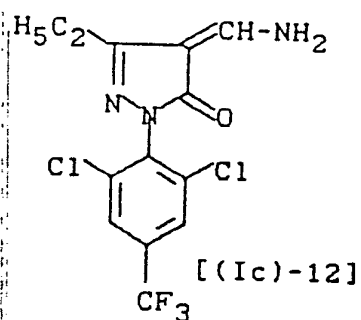
Subst. Activa

Ataque em % para uma concentra-
ção de subst. activa de 100 ppm

5



2

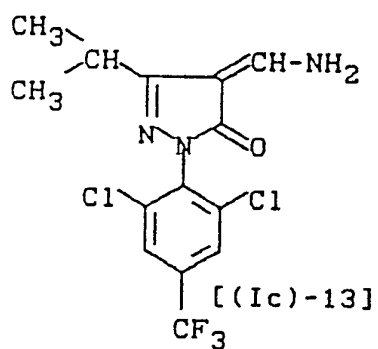


29

*Wilfama*Quadro C (Cont.)

Teste com Phytophthora (Tomate) | sistêmica

Subst. Activa

Ataque em % para uma concentra-
ção de subst. activa de 100 ppm

15

Exemplo D

Ensaio sobre Phytophthora (tomate) / protectivo

Dissolvente: 4,7 partes, em peso, de acetona

Emulsionante: 0,3 partes, em peso, de éter alquil-aril-poliglicólico

Para a preparação de um conveniente preparado de substância activa mistura-se 1 parte, em peso, de substância activa com as quantidades indicadas de dissolvente e de emulsionante e dilui-se o concentrado com água até à concentração desejada.

Para a avaliação da eficácia protectiva pulverizar-se plantinhas com o preparado da substância activa até estarem bem molhadas. Após a secagem da calda de rega as plantas são inoculadas com uma suspensão aquosa de esporos de Phytophthora infestans.

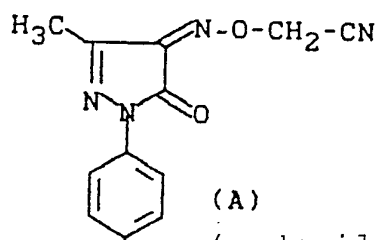
As plantas são colocadas numa câmara de incubação com 100 % de humidade relativa, a cerca de 20°C.

Passados 3 dias sobre a inoculação realiza-se a avaliação.

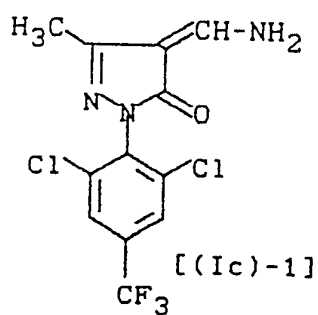
Neste ensaio mostram por exemplo os compostos de acordo com a invenção [(Ic)-1] , [(Ic)-2] , [(Ic)-6] , [(Ib)-11] e [(Ia)-11] uma melhor eficácia do que a da substância de comparação (A).

*Wilma*Quadro DTeste com *Phytophthora* (Tomate)|protectivo

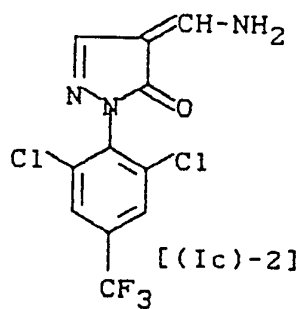
Subst. Activa

Ataque em % para uma concentra-
ção de subst. activa de 10 ppm

63



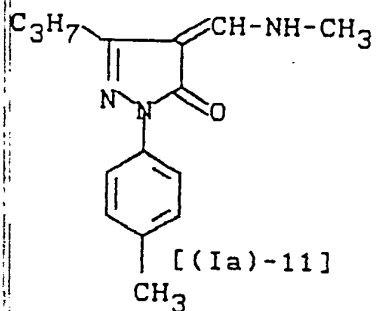
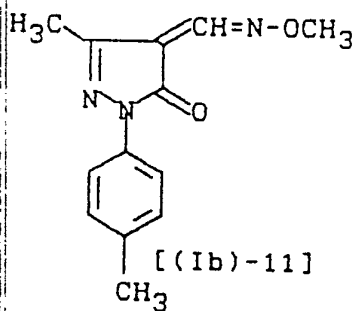
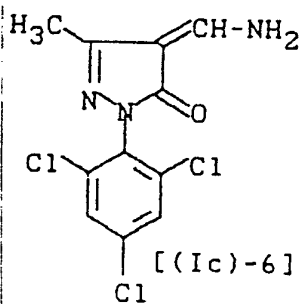
7



10

Quadro D (cont.)Teste com Phytophthora (Tomate) | protectivo

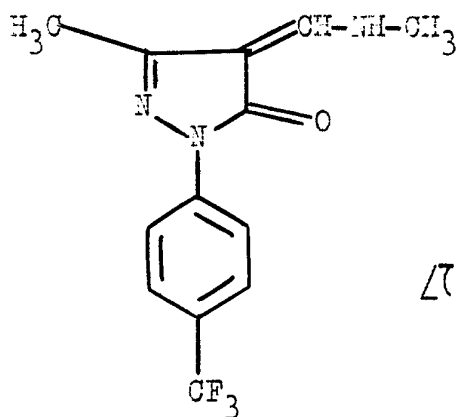
Subst. Activa

Ataque em % para uma concentra-
ção de subst. activa de 10 ppm

Wilson

Exemplos de preparação

Exemplo 1:



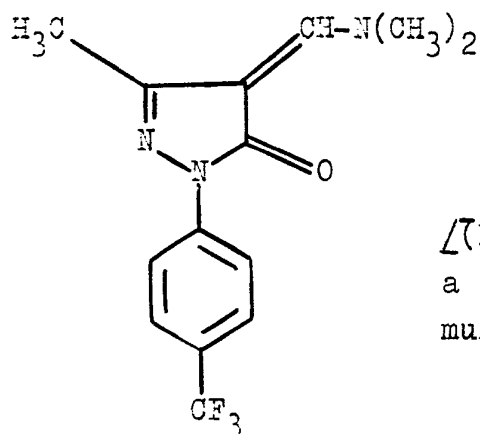
[7(Ia)-17

(variante [7(Ia)-17

5 g (0,0168 mol) de 1-(4-trifluormetil-fenil)-4-metilamino-metilideno-3-metil-pirazolino-5-ona são dissolvidos em 50 ml de metanol e depois da adição de 14 g de solução a 30 % de metilamina agitam-se à temperatura ambiente até à reacção completa (controle cromatográfico). Em seguida o dissolvente é eliminado, o resíduo é triturado com éter de petróleo, o produto é isolado por filtração e seco.

Obtêm-se 3,8 g (79,1 % do rendimento teórico) de 1-(4-trifluormetil-fenil)-4-metilamino-metilideno-3-metil-pirazolino-5-ona de ponto de fusão de 129-130°C.

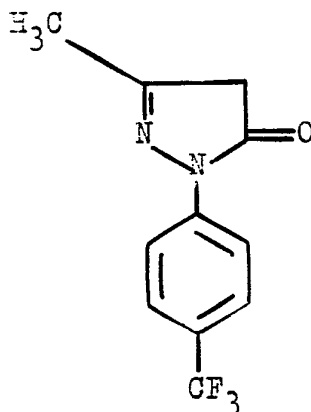
Preparação das substâncias de partida:



[III-69) corresponde
a um composto de fórmula (Id)₇

28,6 g (0,12 moles) de 1-(4-trifluormetil-fenil)-3-metilpirazolino-5-ona são tomados em 150 ml de tolueno e depois da adição de 10,9 g (0,129 moles) de N,N-dimetilformamida-dimetilacetal são agitados à temperatura ambiente até à reacção completa (controle cromatográfico). Em seguida o dissolvente é extraído, o resíduo é triturado com éter de petróleo o produto é isolado por filtração e seco.

Obtêm-se 29,4 g (82,6 % do rendimento teórico) de 1-(4-trifluormetil-fenil)-4-N,N-dimetilamino-metilideno-3-metilpirazolino-5-ona de pf. 230-233°C.



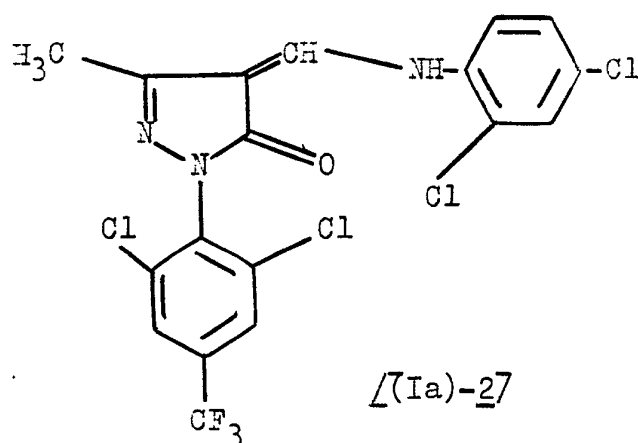
(VI-1)

(Processo 2)

22,2 g (0,17 moles) de acetoacetato de etilo e 30 g (0,170 mole) de 4-trifluormetil-hidrazina são aquecidos 24 h em tolueno num separador de água depois da adição de uma pequena porção de ácido p-toluenossulfônico. Depois do arrefecimento lava-se com água, seca-se e concentra-se. O resíduo é triturado com éter de petróleo, o produto é isolado por filtração e seco.

Obtêm-se 28,6 g (69,5 % do rendimento teórico) de 1-(4-trifluormetil-fenil)-3-metil-pirazolino-5-ona de pf. 130°C.

Exemplo 2

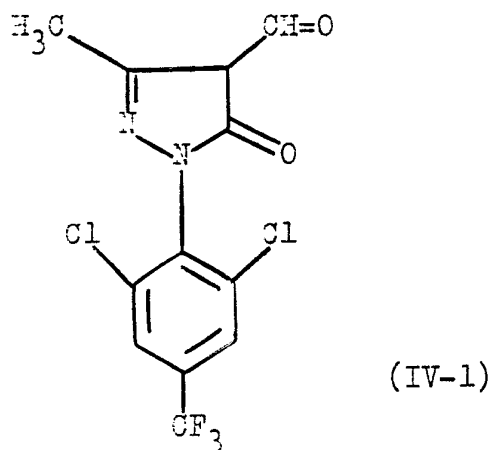


(Variante (Ia)-27)

5 g (0,0148 mole) de 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-4-formil-3-metil-pirazolino-5-ona são tomados em 50 ml de dioxano e depois da adição de 2,4 g (0,0148 mole) de 2,4-dicloroanilina são aquecidas durante 30 min. a 80°C. Seguidamente o dissovente é iliminado, o resíduo é triturado com éter de petróleo, o produto é isolado por filtração e seco.

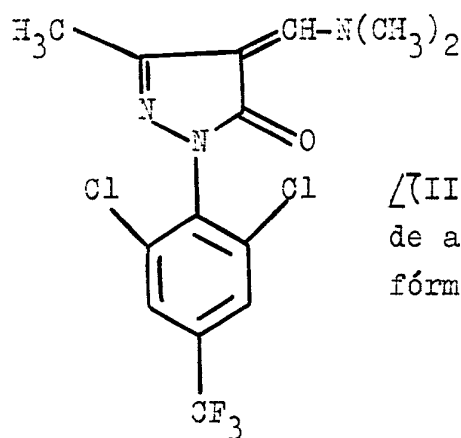
Obtêm-se 5,0 g (70 % do rendimento teórico) de 4-/(2,4-diclorofenilamino)-metilideno-1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-3-metil-pirazolino-5-ona de pf. 230-232°C.

Preparação das substâncias de partida:



7,33 g (0,02 mole) de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil-fenil)-3-metil-4-H,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona são postos em suspensão em 70 ml de água e, depois da adição de 1,12 g (0,02 moles) de hidróxido de potássio, agitam-se 3 h a 45 até 50°C. Seguidamente arrefece-se até 0°C, acidifica-se com ácido clorídrico a 10 %, filtra-se para isolamento do sólido precipitado e seca-se este.

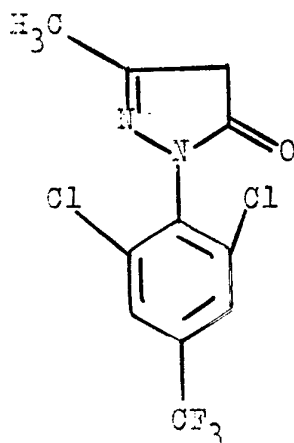
Obtêm-se 6,15 g (90,4% do rendimento teórico) de 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-4-formil-3-metil-pirazolino-5-ona de pf. 195-197°C.



[(III-1) corresponde a um composto de fórmula (Id)₇

18,7 g (0,06 moles) de 1-(4-trifluormetil-2,6-diclorofenil)-3-metil-pirazolino-5-ona são tomados em 100 ml de tolueno e adicionam-se à temperatura ambiente 7,5 g (0,063 mole) de N,N-dimetilformamida-dimetilacetal. Seguidamente o preparado reactivo é agitado à temperatura ambiente até ao completamento da reacção (controle cromatográfico). O dissolvente é extraído, o resíduo é triturado com éter de petróleo, filtrado e seco.

Obtêm-se 21,8 g (99 % do rendimento teórico) de 1-(4-trifluormetil-2,6-diclorofenil)-3-metil-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona de pf. 195°C.



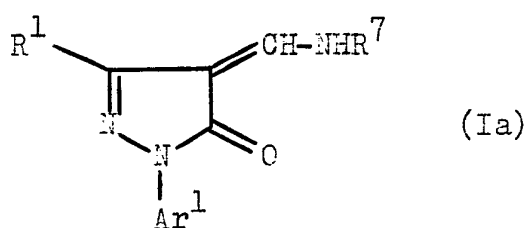
(VI-2)

(Processo 2)

116 g (1 mole) de acetoacetato de etilo e 245 g (1 mole) de 2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenilhidrazina são aquecidos em separador de água em 1 litro de tolueno, depois da adição de uma quantidade catalítica de ácido p-toluenossulfônico, até ao termo da reacção (controle cromatográfico). Seguidamente arrefece-se em banho de gelo, o sólido precipitado é isolado por filtração, triturado com éter de petróleo, filtrado de novo e seco.

Obtêm-se 218,5 g (70,2% do rendimento teórico) de 1-(4-trifluormetil-2,6-diclorofenil)-3-metil-pirazolino-5-ona de pf. 174-175°C.

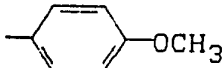
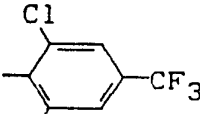
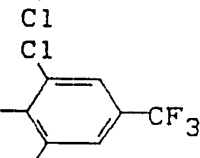
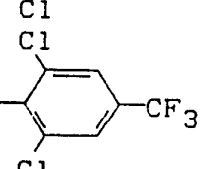
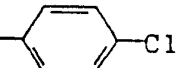
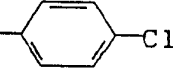
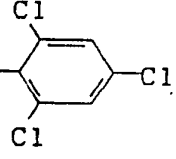
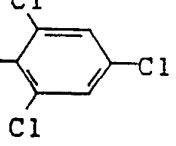
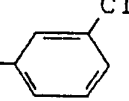
Analogamente aos exemplos de preparação [(Ia)-17 e [(Ia)-27 e de forma correspondente ao processo indicado podem ainda ser preparados os seguintes produtos finais de fórmula (Ia)



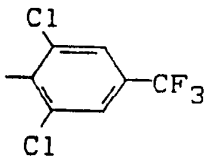
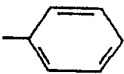
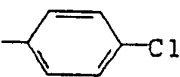
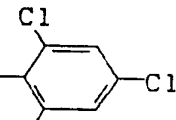
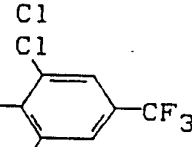
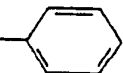
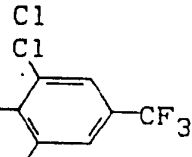
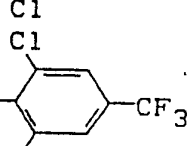
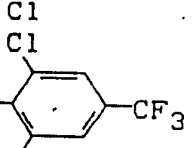
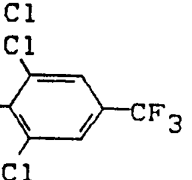
Quadro 5

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(Ia)-3	CH ₃	CH ₃		199
(Ia)-4	CH ₃	C ₂ H ₅		177
(Ia)-5	CH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂		152
(Ia)-6	CH ₃			239
(Ia)-7	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		197
(Ia)-8	CH ₃	CH ₃		198
(Ia)-9	CH ₃	CH ₃		192
(Ia)-10	CH ₃	CH ₃		195
(Ia)-11	n-C ₃ H ₇	CH ₃		120

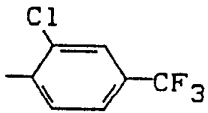
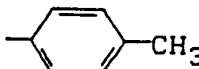
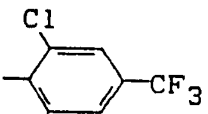
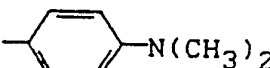
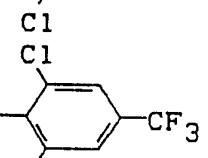
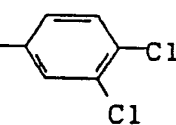
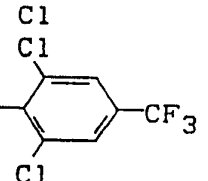
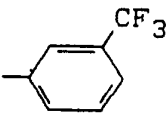
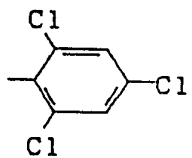
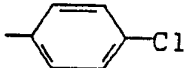
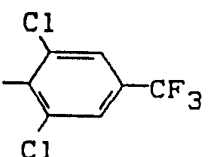
— Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-12	n-C ₃ H ₇	CH ₃		98
(Ia)-13	C ₂ H ₅	CH ₃		187-188
(Ia)-14	-CH(CH ₃) ₂	CH ₃		175
(Ia)-15	-C(CH ₃) ₃	CH ₃		207
(Ia)-16	CH ₃	CH ₃		195
(Ia)-17	n-C ₃ H ₇	CH ₃		126
(Ia)-18	CH ₃	CH ₃		216
(Ia)-19	n-C ₃ H ₇	CH ₃		227
(Ia)-20	CH ₃	CH ₃		130-133

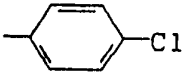
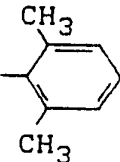
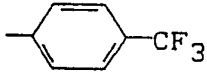
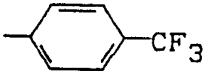
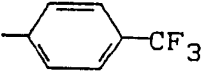
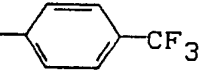
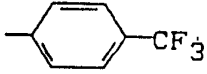
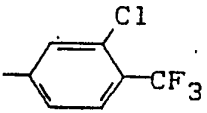
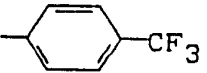
Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-21	H	CH ₃		183
(Ia)-22	CH ₃	CH ₃		156
(Ia)-23	n-C ₃ H ₇	CH ₃		80
(Ia)-24	CH ₃			208-209
(Ia)-25	CF ₃	CH ₃		231-236
(Ia)-26		CH ₃		240-241
(Ia)-27	n-C ₃ H ₇	CH ₃		158
(Ia)-28	CH ₃			206
(Ia)-29		CH ₃		216-218

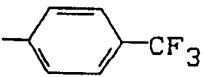
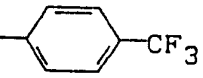
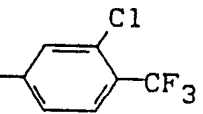
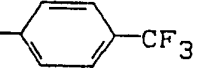
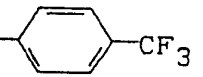
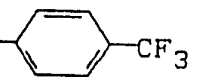
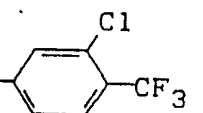
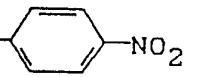
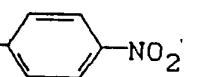
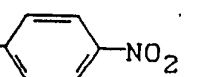
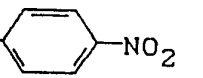
—Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-30	CH ₃	CH ₃		213
(Ia)-31	CH ₃			216
(Ia)-32	CH ₃			100(decomp.)
(Ia)-33	CH ₃			172-173
(Ia)-34	CH ₃	CH ₃		119-120
(Ia)-35	H	CH ₃		169-171
(Ia)-36	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃		95
(Ia)-37	n-C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₅ -CH ₃		69-72

—Quadro 5 (Cont.)

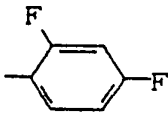
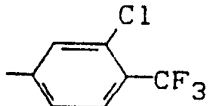
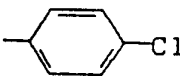
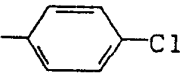
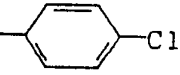
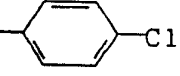
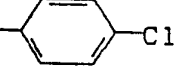
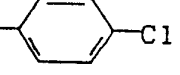
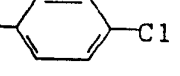
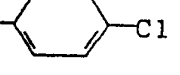
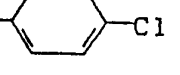
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-38	n-C ₃ H ₇	-CH(CH ₃) ₂		100
(Ia)-39	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂		70-72
(Ia)-40	CH ₃	CH ₃		185
(Ia)-41	-CH ₂ OCH ₃	CH ₃		145-147
(Ia)-42	n-C ₃ H ₇	CH ₃		145-146
(Ia)-43	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		75-77
(Ia)-44	-CH ₂ OCH ₃	C ₂ H ₅		88-90
(Ia)-45	CH ₃	C ₂ H ₅		112-114
(Ia)-46	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		120-122
(Ia)-47	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇		63-64

-Quadro 5 (Cont.)

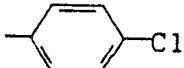
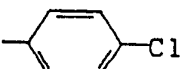
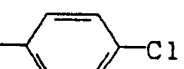
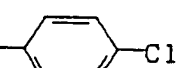
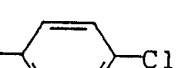
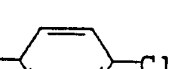
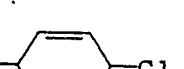
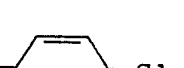
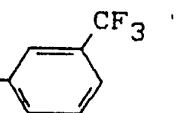
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-48	-CH ₂ OCH ₃	n-C ₃ H ₇		41-43
(Ia)-49	CH ₃	n-C ₃ H ₇		79
(Ia)-50	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇		105-106
(Ia)-51	n-C ₃ H ₇	-CH(CH ₃) ₂		60-61
(Ia)-52	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		106
(Ia)-53	-CH ₂ OCH ₃	-CH(CH ₃) ₂		39-42
(Ia)-54	n-C ₃ H ₇	-CH(CH ₃) ₂		116-118
(Ia)-55	n-C ₃ H ₇	CH ₃		215-217
(Ia)-56	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		164-165
(Ia)-57	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇		123-124
(Ia)-58	n-C ₃ H ₇	-CH(CH ₃) ₂		149-150

Vianna

Quadro 5 (Cont.)

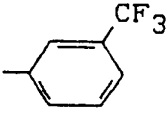
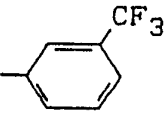
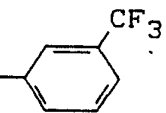
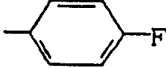
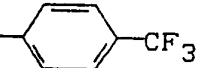
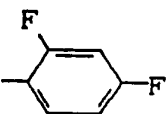
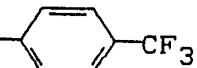
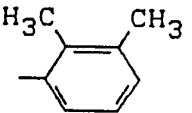
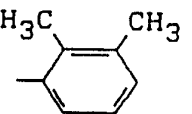
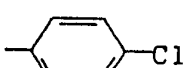
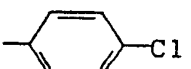
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-59	n-C ₃ H ₇			204
(Ia)-60	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	CH ₃		87-90
(Ia)-61	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅		79-83
(Ia)-62	-CH(CH ₃) ₂	CH ₃		115-117
(Ia)-63	-CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅		93-96
(Ia)-64	n-C ₄ H ₉	CH ₃		150-160
(Ia)-65	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅		172
(Ia)-66	-C(CH ₃) ₃	CH ₃		132-134
(Ia)-67	-C(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅		134-136
(Ia)-68	C ₂ H ₅	CH ₃		147-151

— Quadro 5 (Cont.)

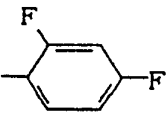
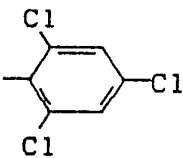
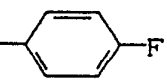
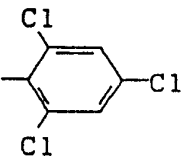
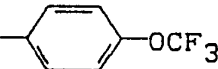
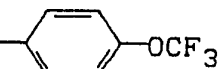
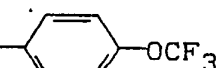
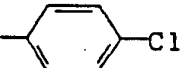
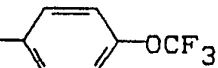
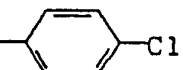
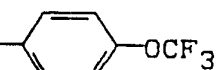
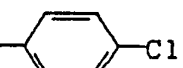
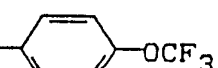
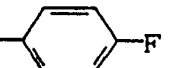
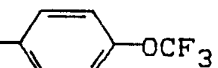
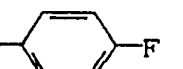
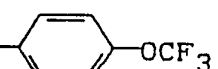
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-69	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		76-80
(Ia)-70	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇		182
(Ia)-71	C ₂ H ₅	-CH(CH ₃) ₂		195-198
(Ia)-72	-C(CH ₃) ₃	-CH(CH ₃) ₂		141-146
(Ia)-73	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇		150-162
(Ia)-74	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	n-C ₃ H ₇		63-65
(Ia)-75	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂		93-94
(Ia)-76	-CH(CH ₃) ₂	n-C ₃ H ₇		59-61
(Ia)-77	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₂		96-98
(Ia)-78	n-C ₄ H ₉	-CH(CH ₃) ₂		245-247
(Ia)-79	n-C ₃ H ₇	CH ₃		99

W. J. P. J. J.

Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-80	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		52-53
(Ia)-81	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇		51
(Ia)-82	n-C ₃ H ₇	-CH(CH ₃) ₂		44
(Ia)-83	n-C ₃ H ₇			172-174
(Ia)-84	n-C ₃ H ₇			196-200
(Ia)-85	n-C ₃ H ₇	CH ₃		123
(Ia)-86	CH ₃	CH ₃		166
(Ia)-87		CH ₃		160
(Ia)-88		C ₂ H ₅		136

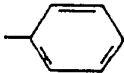
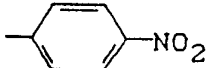
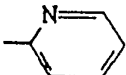
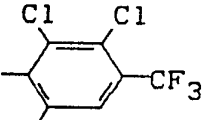
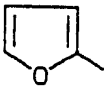
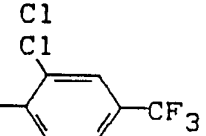
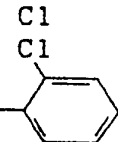
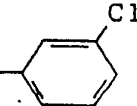
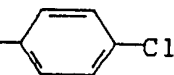
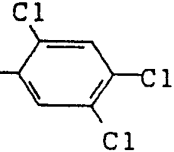
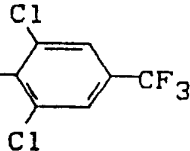
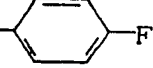
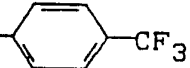
Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-89	CH ₃			229-230
(Ia)-90	CH ₃			183
(Ia)-91	CH ₃	CH ₃		92-94
(Ia)-92	C ₂ H ₅	CH ₃		67-68
(Ia)-93	n-C ₃ H ₇	CH ₃		53-54
(Ia)-94	CH ₃			182-183
(Ia)-95	C ₂ H ₅			141-142
(Ia)-96	n-C ₃ H ₇			131-132
(Ia)-97	CH ₃			175-176
(Ia)-98	C ₂ H ₅			141-142

Quadro 5 (Cont.)

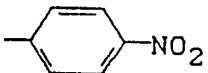
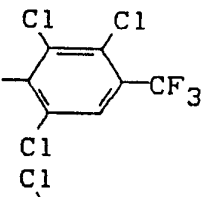
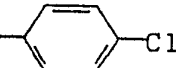
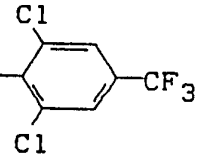
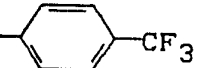
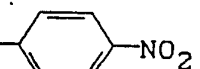
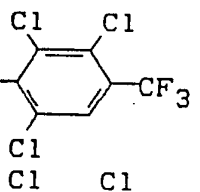
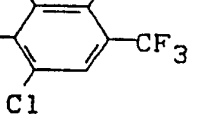
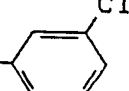
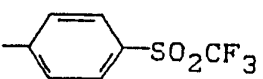
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-99	n-C ₃ H ₇			112-113
(Ia)-100	n-C ₃ H ₇	CH ₃		93
(Ia)-101	C ₂ H ₅	CH ₃		145
(Ia)-102	-CH ₂ OCH ₃	CH ₃		138-139
(Ia)-103	CF ₃	CH ₃		195
(Ia)-104	CH ₃	CH ₃		210-212
(Ia)-105	CH ₃			160
(Ia)-106	n-C ₃ H ₇	CH ₃		68
(Ia)-107	n-C ₃ H ₇	CH ₃		147-149
(Ia)-108	-CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₃		125
(Ia)-109	CH ₃	CH ₃		243
(Ia)-110	CH ₃	CH ₃		145

Quadro 5 (Cont.)

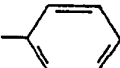
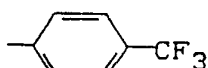
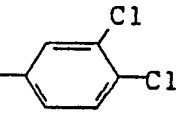
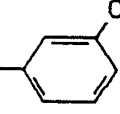
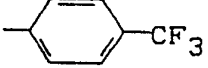
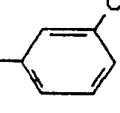
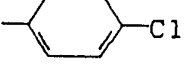
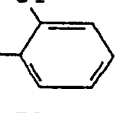
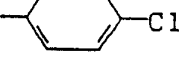
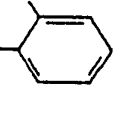
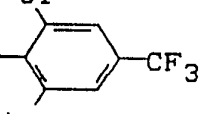
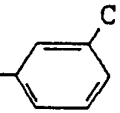
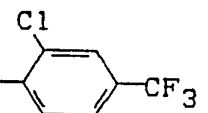
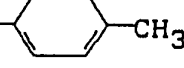
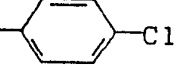
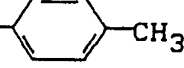
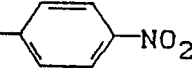
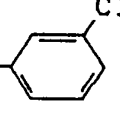
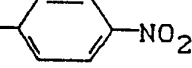
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-111		CH ₃		270
(Ia)-112	CH ₃	CH ₃		81
(Ia)-113	-CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₃		163-167
(Ia)-114		CH ₃		241
(Ia)-115	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		103
(Ia)-116	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		136
(Ia)-117	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		155
(Ia)-118	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		140
(Ia)-119	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		185
(Ia)-120	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		126
(Ia)-121	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		143

Handwritten signature

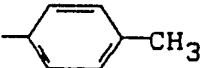
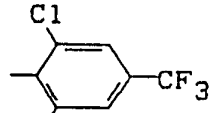
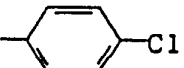
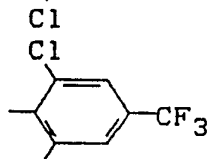
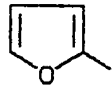
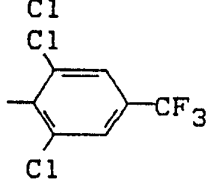
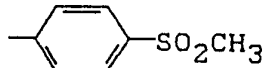
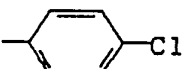
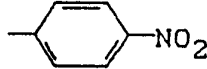
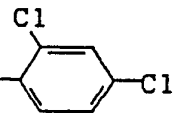
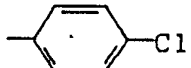
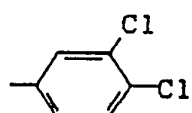
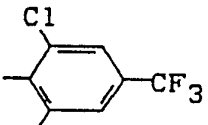
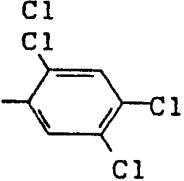
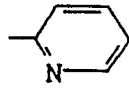
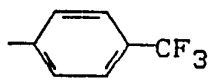
Quadro 5 (Cont.)

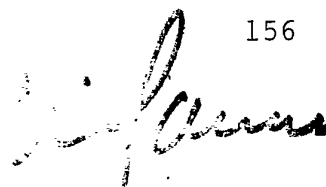
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-122	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		234
(Ia)-123	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		208
(Ia)-124	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂		62
(Ia)-125	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂		133
(Ia)-126	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂		169
(Ia)-127	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂		113
(Ia)-128	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂		140
(Ia)-129	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ -CH=CH ₂		138
(Ia)-130	H	CH ₃		203-204
(Ia)-131	H	CH ₃		112-114
(Ia)-132	n-C ₃ H ₇	CH ₃		159

Quadro 5 (Cont.)

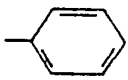
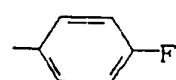
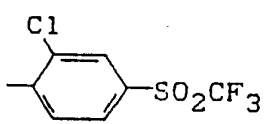
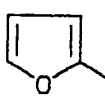
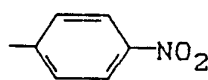
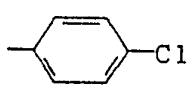
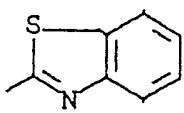
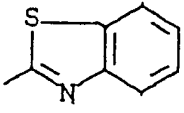
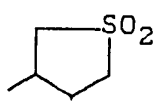
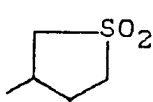
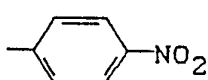
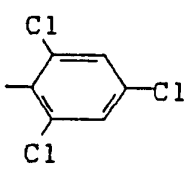
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-133		CH ₃		151
(Ia)-134		CH ₃		200-202
(Ia)-135		CH ₃		145-149
(Ia)-136		CH ₃		168-172
(Ia)-137		CH ₃		224
(Ia)-138		CH ₃		125-130
(Ia)-139		CH ₃		208-212
(Ia)-140		CH ₃		185
(Ia)-141		CH ₃		256-259
(Ia-142)		CH ₃		250

Quadro 5 (Cont.)

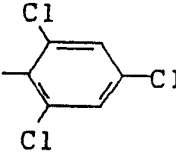
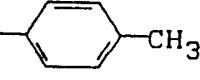
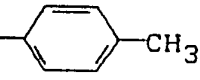
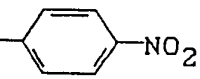
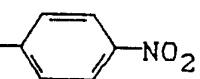
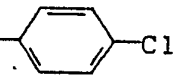
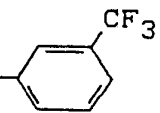
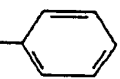
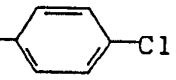
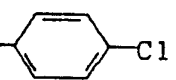
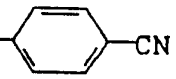
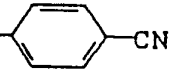
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-143		CH ₃		178
(Ia)-144		CH ₃		238
(Ia)-145		CH ₃		240
(Ia)-146	n-C ₃ H ₇	CH ₃		194
(Ia)-147		CH ₃		290
(Ia)-148		CH ₃		229
(Ia)-149		CH ₃		225-226
(Ia)-150	CH ₃	CH ₃		230-231
(Ia)-151	n-C ₃ H ₇	CH ₃		188-190
(Ia)-152	-CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₃		110



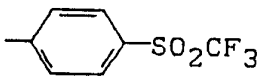
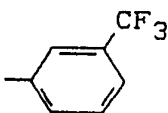
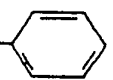
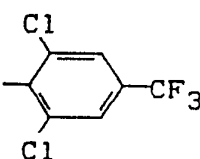
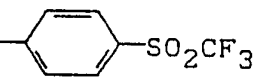
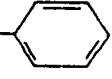
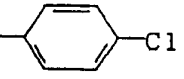
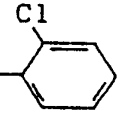
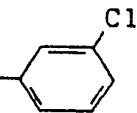
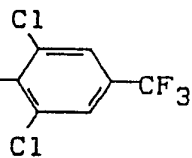
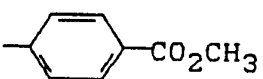
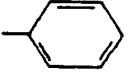
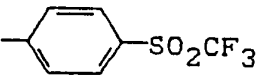
— Quadro 5 (Cont.)

Ex. No	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-153		CH ₃		145
(Ia)-154	n-C ₃ H ₇	CH ₃		185
(Ia)-155		CH ₃		249
(Ia)-156	-CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₃		147
(Ia)-157	CH ₃	CH ₃		195(decomp.)
(Ia)-158	n-C ₃ H ₇	CH ₃		179-181
(Ia)-159	CH ₃	CH ₃		226
(Ia)-160	CH ₃	n-C ₃ H ₇		177
(Ia)-161	-CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₃		189-192
(Ia)-162	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		178-180

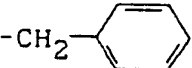
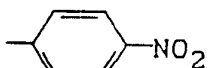
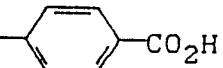
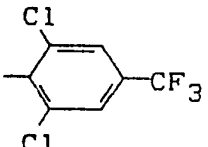
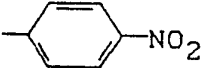
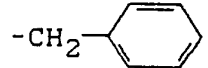
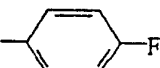
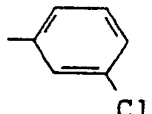
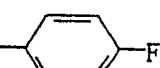
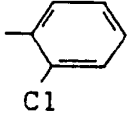
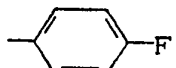
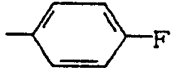
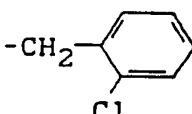
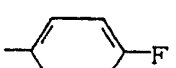
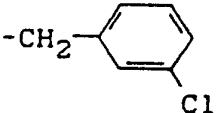
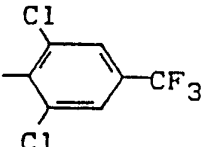
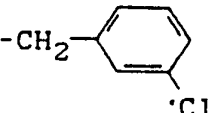
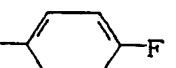
Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-163	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃		130-132
(Ia)-164	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		206
(Ia)-165	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃		132
(Ia)-166	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		58
(Ia)-167	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃		37
(Ia)-168	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃		68-70
(Ia)-169	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃		
(Ia)-170		-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		108
(Ia)-171		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃		116
(Ia)-172	n-C ₃ H ₇	CH ₃		183
(Ia)-173	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		124

Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-174	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃		120
(Ia)-175	-CH ₂ - 	CH ₃		128
(Ia)-176	-CH ₂ - 	CH ₃		179
(Ia)-177	-CH ₂ - 	CH ₃		188
(Ia)-178	-CH ₂ SCH ₃	-CH( CH ₃)		60
(Ia)-179	-CH ₂ SCH ₃	-CH( CH ₃)		Óleo
(Ia)-180	-CH ₂ SCH ₃	-CH( CH ₃)		Óleo
(Ia)-181	-CH ₂ SCH ₃	-CH( CH ₃)		Óleo
(Ia)-182	nC ₃ H ₇	CH ₃		169
(Ia)-183		CH ₃		185-186

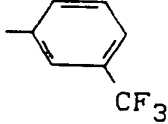
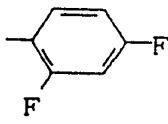
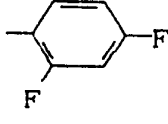
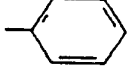
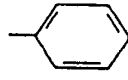
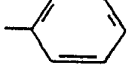
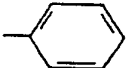
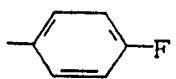
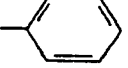
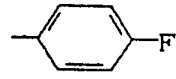
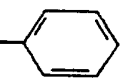
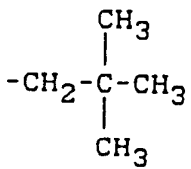
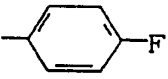
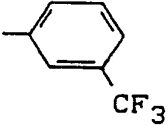
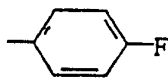
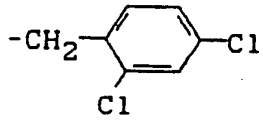
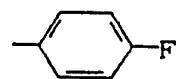
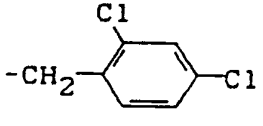
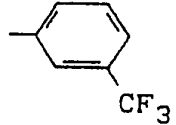
Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-184		CH ₃		247
(Ia)-185	-C ₃ H ₇	CH ₃		236
(Ia)-186	-OC ₂ H ₅	CH ₃		202
(Ia)-187	-OC ₂ H ₅	CH ₃		199
(Ia)-188		CH ₃		169
(Ia)-189		CH ₃		142
(Ia)-190		CH ₃		202-205
(Ia)-191	-OC ₂ H ₅	CH ₃		117
(Ia)-192		CH ₃		165-168
(Ia)-193		CH ₃		158
(Ia)-194		CH ₃		152

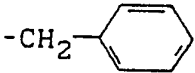
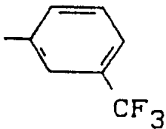
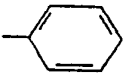
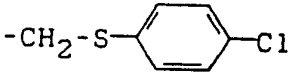
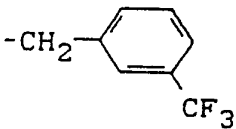
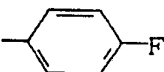
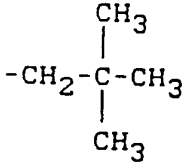
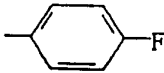
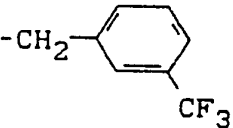
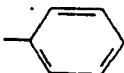
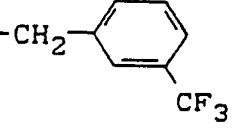
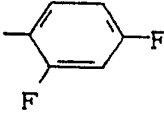
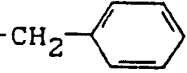
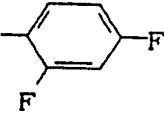
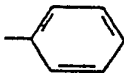
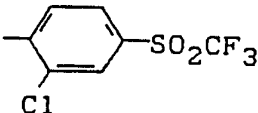
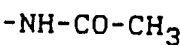
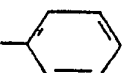
Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-195		CH ₃		223-224
(Ia)-196		CH ₃		117-120
(Ia)-197		CH ₃		229
(Ia)-198		CH ₃		155-156
(Ia)-199		CH ₃		126-127
(Ia)-200	CH ₃	CH ₃		136
(Ia)-201	n-C ₃ H ₇	CH ₃		137
(Ia)-202		CH ₃		211-212
(Ia)-203	n-C ₃ H ₇	CH ₃		68
(Ia)-204		CH ₃		121

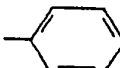
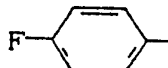
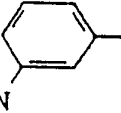
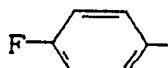
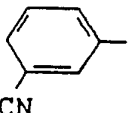
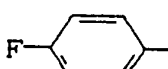
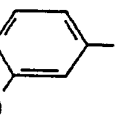
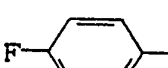
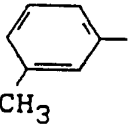
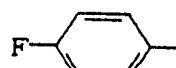
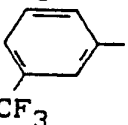
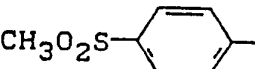
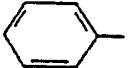
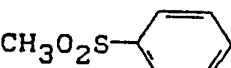
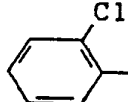
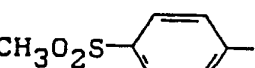
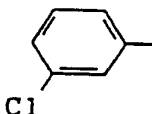
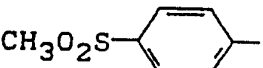
—Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-205		CH ₃		159-162
(Ia)-206	CH ₃	CH ₃		156
(Ia)-207		C ₂ H ₅		95
(Ia)-208		n-C ₃ H ₇		143
(Ia)-209		i-C ₃ H ₇		153
(Ia)-210		tert.-C ₄ H ₉		159
(Ia)-211		-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅		97
(Ia)-212				158-159
(Ia)-213		CH ₃		133
(Ia)-214		CH ₃		180
(Ia)-215		CH ₃		116

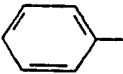
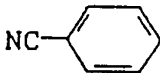
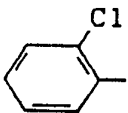
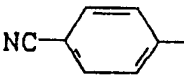
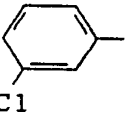
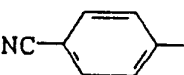
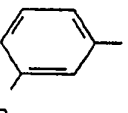
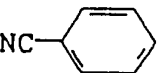
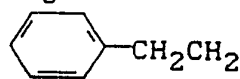
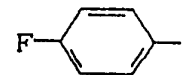
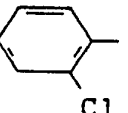
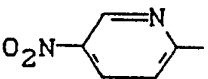
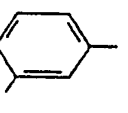
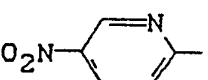
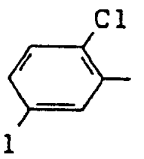
Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-216		CH ₃		103-105
(Ia)-217		CH ₃		121-122
(Ia)-218		CH ₃		142-145
(Ia)-219		CH ₃		136
(Ia)-220		CH ₃		110-114
(Ia)-221		CH ₃		121
(Ia)-222		CH ₃		165
(Ia)-223		CH ₃		145
(Ia)-224		CH ₃		189
(Ia)-225		CH ₃		50-60

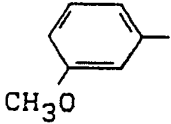
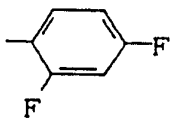
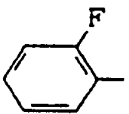
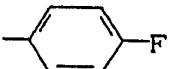
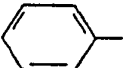
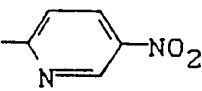
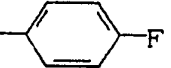
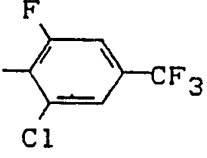
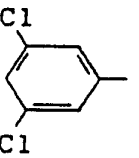
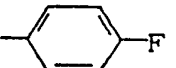
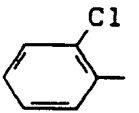
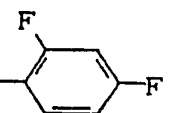
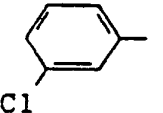
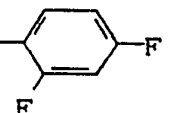
Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-226	-NH-CO- 	CH ₃		215
(Ia)-227	-COOCH ₃	CH ₃		204
(Ia)-228	-COOC ₂ H ₅	CH ₃		112-113
(Ia)-229		CH ₃		287-288
(Ia)-230		CH ₃		112-115
(Ia)-231		CH ₃		138-139
(Ia)-232		CH ₃		115
(Ia)-233		CH ₃		180
(Ia)-234		CH ₃		224
(Ia)-235		CH ₃		249
(Ia)-236		CH ₃		202

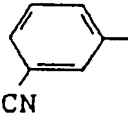
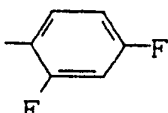
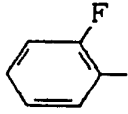
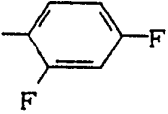
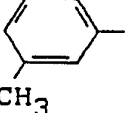
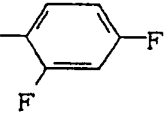
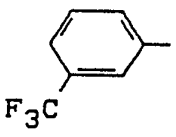
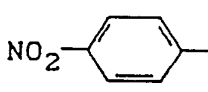
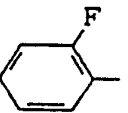
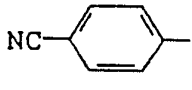
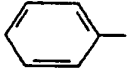
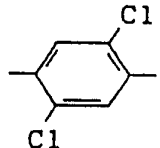
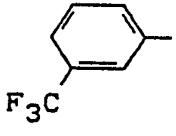
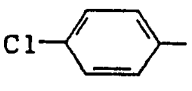
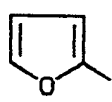
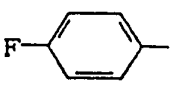
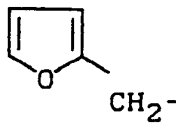
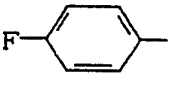
— Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-237		CH ₃	NC- 	186
(Ia)-238		CH ₃	NC- 	262
(Ia)-239		CH ₃	NC- 	225
(Ia)-240		CH ₃	NC- 	188
(Ia)-241		CH ₃	F- 	116
(Ia)-242		CH ₃	O ₂ N- 	310
(Ia)-243		CH ₃	O ₂ N- 	286
(Ia)-244		CH ₃	F- 	186

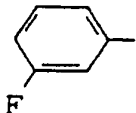
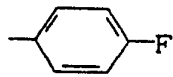
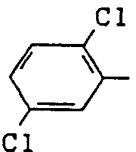
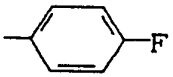
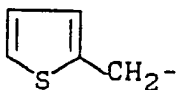
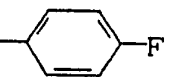
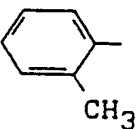
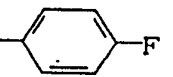
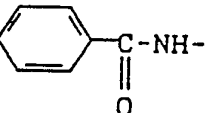
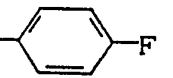
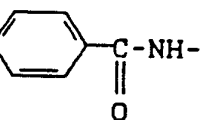
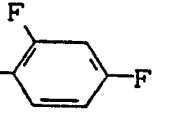
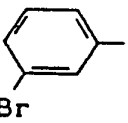
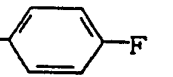
Quadro 5 (Cont.)

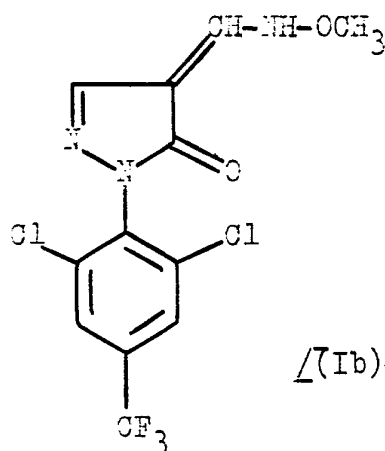
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-245		CH ₃		178-179
(Ia)-246		CH ₃		187-188
(Ia)-247		CH ₃		279-280
(Ia)-248	CH ₃ NH-C(=O)-	CH ₃		177-178
(Ia)-249	CH ₃	CH ₃		205
(Ia)-250		CH ₃		224-225
(Ia)-251		CH ₃		157
(Ia)-252		CH ₃		159

Quadro 5 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-253		CH ₃		186
(Ia)-254		CH ₃		149
(Ia)-255		CH ₃		98
(Ia)-256		CH ₃		226
(Ia)-257		CH ₃		227
(Ia)-258		CH ₃		203
(Ia)-259		CH ₃		142
(Ia)-260		CH ₃		154
(Ia)-261		CH ₃		158-160

Quadro 5 (Cont.)

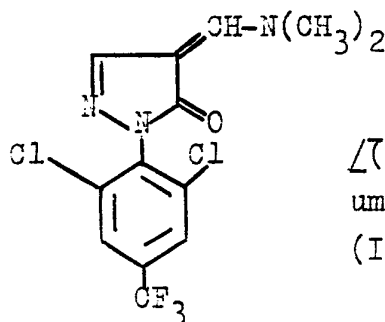
Ex. Nº	R ¹	R ⁷	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ia)-262		CH ₃		176
(Ia)-263		CH ₃		186
(Ia)-264		CH ₃		158-160
(Ia)-265		CH ₃		95-97
(Ia)-266		CH ₃		197-200
(Ia)-267		CH ₃		186
(Ia)-268		CH ₃		153

Exemplo 3

/(Ib)-17

6 g (0,017 moles) de 1-(4-trifluormetil-2,6-di-cloro-fenil)-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona são dissolvidos em 50 ml de etanol e depois da adição de 1,4 g (0,017 mole) de cloridrato de O-metilhidroxilamina, são agitados 2 h à temperatura ambiente. Seguidamente evapora-se em evaporador rotativo, toma-se com água e extrai-se com cloreto de metileno. As fases orgânicas, depois de reunidas, são secas e o dissolvente é eliminado.

Obtêm-se 3,5 g (58,2 % do rendimento teórico) de 1-(4-trifluormetil-2,6-dicloro-fenil)-4-metiloximino-metilideno-pirazolino-5-ona de pf. 154-160°C.

Preparação das substâncias de partida

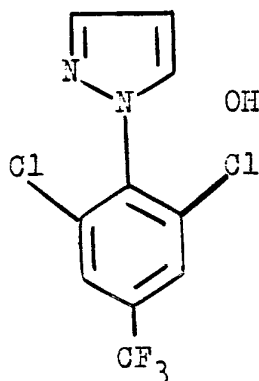
/(III-70) corresponde a um composto de fórmula (Id)7

5 g (0,0179 moles) de 5-hidroxi-1-(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenil)-pirazol são tomados em 50 ml de tolueno e depois da adição de 2,4 g (0,02 moles) de N,N-dimetilformamida-dimetilacetil, agita-se à temperatura ambiente até ao termo da reacção (controle cromatográfico). O sólido precipitado é isolado por filtração, triturado com éter de petróleo, o produto é isolado por filtração e seco.

Obtêm-se 2,55 g (45 % do rendimento teórico) de 1-(4-trifluormetil-2,6-diclorofenil)-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 3,34 (s, 3H); 3,42 (s, 3H); 7,64 (s, 1H); 7,70 (s, 2H); 7,85 (s, 1H)

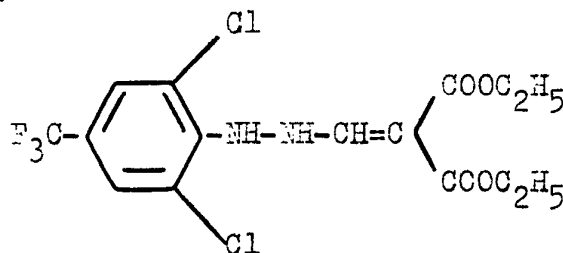
Precusores para a preparação de compostos de fórmula (VI) segundo o processo 1.



Numa solução de 30 g (0,75 mole) de hidróxido de sódio em 1000 ml de água incorporam-se a 80-85°C, às porções e mediante agitação, 105 g (0,253 mole) de β -(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenil)-hidrazinometilenomalonato de dietilo em pó fino e em seguida agitam-se durante 48 h a 97-98°C. A mistura reactiva depois de arrefecida é acidificada cuidadosamente com ácido clorídrico concentrado até pH 2 e o sedimento

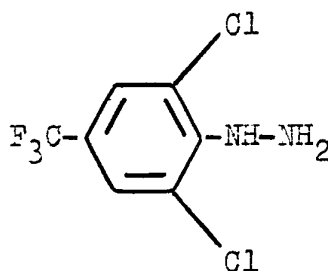
— assim precipitado é isolado por filtração e seco com argila.

Obtêm 100 g (67 % do rendimento teórico) de 5-hidroxi-1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-pirazol de ponto de fusão 223-225°C.



A uma solução de 122,5 g (0,5 moles) de 2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil-hidrazina em 1000 ml de etanol adicionam-se gota a gota, a 70-75°C, no decurso de 30 minutos e mediante agitação, 115 g (0,53 mole) de etoximetilenomalonato de dietilo e agita-se depois do fim da adição durante mais 5 horas a 70°C até 75°C. Para o tratamento pós-reactivo elimina-se o dissolvente em vácuo, tritura-se o resíduo com água, filtra-se e seca-se sobre argila.

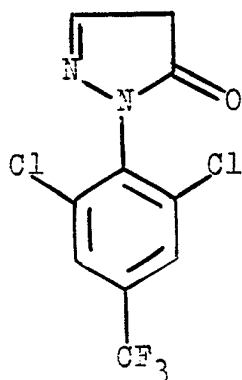
Obtêm-se 202 g (97 % do rendimento teórico) de β-(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenil)-hidrazinometileno-malonato de dietilo de ponto de fusão 73-83°C.



6,2 g (0,025 mole) de 3,4,5-tricloro-trifluormetilbenzeno e 6,25 g (0,125 mole) de hidrato de hidrazina são aquecidos ao refluxo em 12 ml de piridina durante 48 horas a 115-120°C. Para o tratamento pós-reactivo elimina-se o dissolvente por destilação, toma-se o resíduo em água e extrai-se 3

vezes utilizando de cada vez cerca de 30 ml de diclorometano. As fases orgânicas depois de reunidas são secas com sulfato de magnésio, concentradas em vácuo e finalmente destila-se.

Obtêm-se 5,1 g (83 % do rendimento teórico) de 2,6-dicloro-4-trifluormetilfenil-hidrazina de ponto de fusão 56 a 57°C.

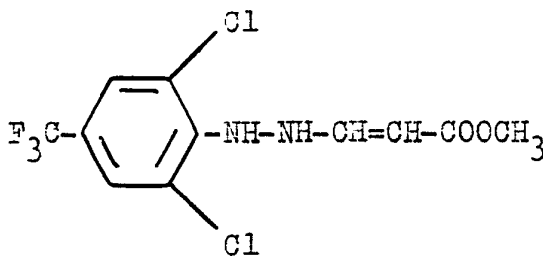


(VI-3)

(Processo 3)

240 g (0,73 mole) de 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenilhidrazino)-acrilato de metilo são dissolvidos em 730 ml de metanol e depois da adição de 151 g de solução a 30 % de metilato de sódio agita-se à temperatura ambiente durante 20 horas. Seguidamente verte-se em 3 litros de água, acidifica-se com 80 ml de ácido clorídrico concentrado, filtra-se para separação do sólido, que se lava com água e seca.

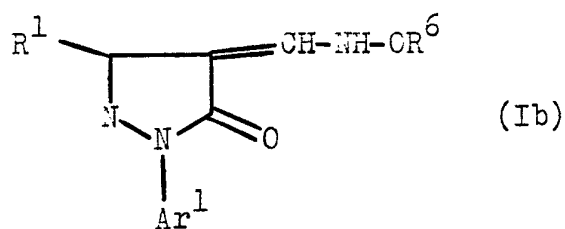
Obtêm-se 210 g (96,9 % do rendimento teórico) de 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil)-pirazolino-5-ona de ponto de fusão 128°C.



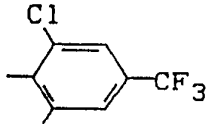
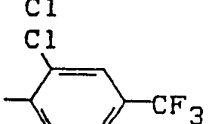
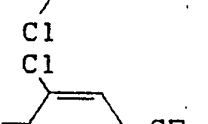
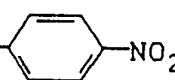
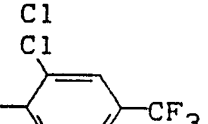
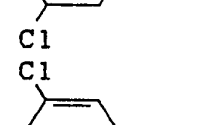
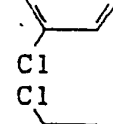
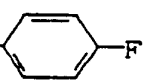
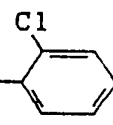
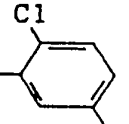
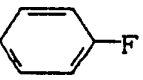
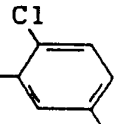
2,45 g (1,0 moles) de 2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenilhidrazina e 100 g (1,2 moles) de propiolato de metilo são dissolvidos em 1000 ml de tolueno e agitados 24 horas a 95-100°C. Seguidamente o dissolvente é extraído em vácuo, o resíduo é triturado com éter de petróleo e o sólido precipitado é isolado por filtração.

Obtêm-se 245 g (74,5 % do rendimento teórico) de 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenil-hidrazino)-acrilato de metilo de ponto de fusão 70°C.

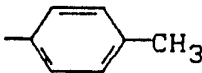
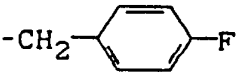
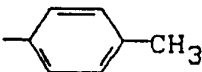
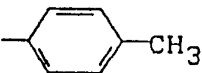
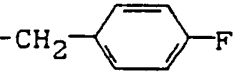
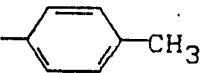
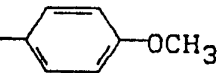
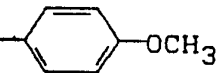
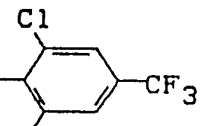
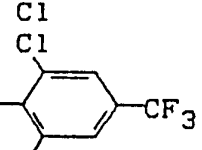
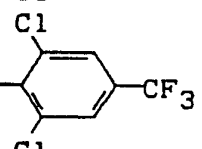
Analogamente ao exemplo de preparação [(Ib)-1] e de forma correspondente aos processos indicados podem ainda ser preparados os seguintes produtos finais de fórmula (Ib):



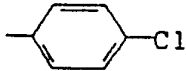
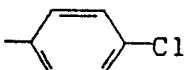
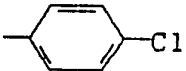
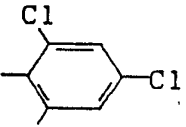
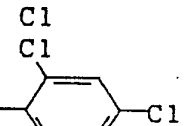
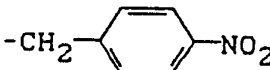
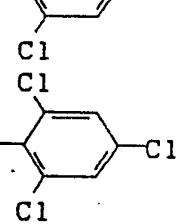
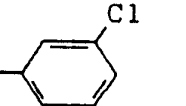
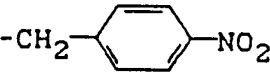
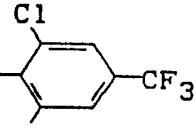
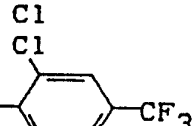
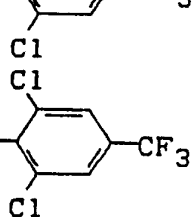
Quadro 6

Ex. Nº	R ¹	R ⁶	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ib)-2	CH ₃	CH ₃		174
(Ib)-3	CH ₃	-CH ₂ CH ₃		170
(Ib)-4	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		163
(Ib)-5	CH ₃	-CH ₂ - 		161-162
(Ib)-6	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂		170
(Ib)-7	CH ₃	-CH ₃		58
(Ib)-8	CH ₃	-CH ₂ - 		140*
(Ib)-9	CH ₃	-CH ₃		158-159
(Ib)-10	CH ₃	-CH ₂ - 		147*

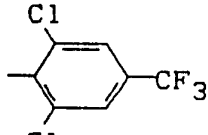
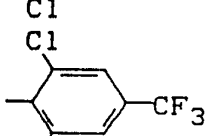
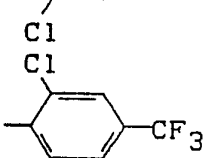
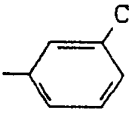
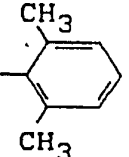
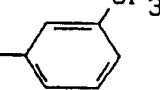
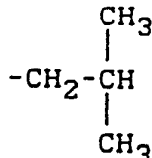
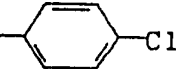
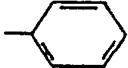
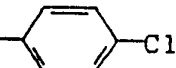
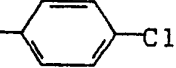
— Quadro 6 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁶	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ib)-11	CH ₃	CH ₃		145
(Ib)-12	CH ₃			150-152*
(Ib)-13	n-C ₃ H ₇	CH ₃		113
(Ib)-14	n-C ₃ H ₇			97*
(Ib)-15	n-C ₃ H ₇	CH ₃		90
(Ib)-16	n-C ₃ H ₇			118-119*
(Ib)-17	-CH(CH ₃) ₂	CH ₃		166
(Ib)-18	-C(CH ₃) ₃	CH ₃		138
(Ib)-19	-C(CH ₃) ₃			171-173*

Quadro 6 (Cont.)

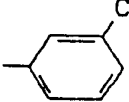
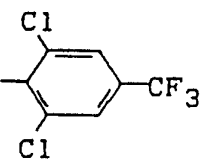
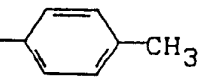
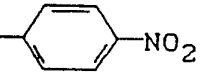
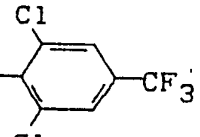
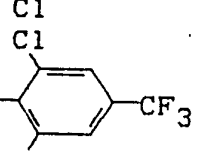
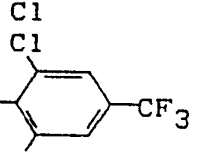
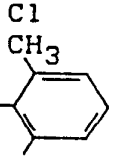
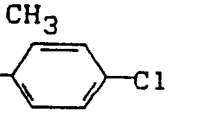
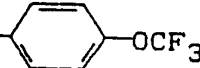
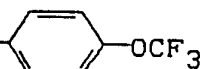
Ex. Nº	R ¹	R ⁶	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ib)-20	CH ₃	CH ₃		150
(Ib)-21	CH ₃			212*
(Ib)-22	n-C ₃ H ₇	CH ₃		131
(Ib)-23	CH ₃	CH ₃		182
(Ib)-24	n-C ₃ H ₇	CH ₃		182
(Ib)-25	n-C ₃ H ₇			100-104*
(Ib)-26	CH ₃	CH ₃		130
(Ib)-27	H			95-102*
(Ib)-28	-CF ₃	CH ₃		102
(Ib)-29		CH ₃		80-85

Quadro 6 (Cont.)

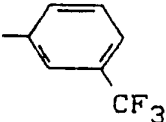
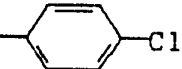
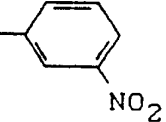
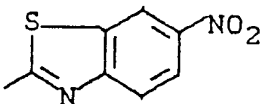
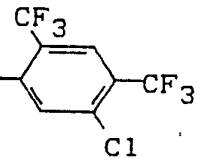
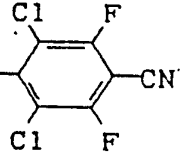
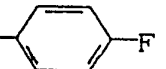
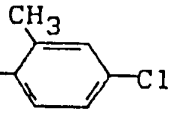
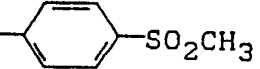
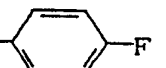
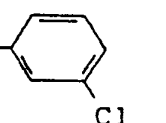
Ex. Nº	R ¹	R ⁶	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ib)-30	n-C ₃ H ₇	CH ₃		198
(Ib)-31		CH ₃		134
(Ib)-32	CH ₃	CH ₃		168
(Ib)-33	CH ₃	CH ₃		96
(Ib)-34	n-C ₃ H ₇	-C ₂ H ₅		96
(Ib)-35	CH ₃	CH ₃		161
(Ib)-36	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂		48
(Ib)-37		-CH ₂ CH=CH ₂		105
(Ib)-38		-CH ₂ CH=CH ₂		88
(Ib)-39	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		119

vi. f. m.

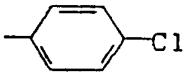
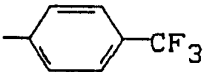
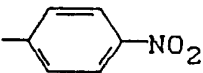
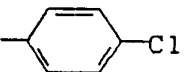
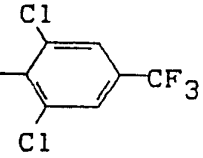
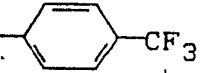
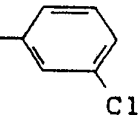
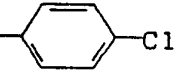
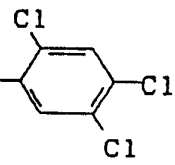
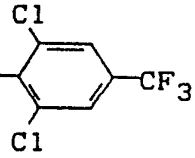
— Quadro 6 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁶	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ib)-40	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		63
(Ib)-41	CF ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		n _D ²³ = 1,5192
(Ib)-42	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		103
(Ib)-43	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		118
(Ib)-44	-C(CH ₃) ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		67
(Ib)-45	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂		149
(Ib)-46		-CH ₂ CH=CH ₂		106
(Ib)-47	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		126-127
(Ib)-48	-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH=CH ₂		91
(Ib)-49	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂		53
(Ib)-50	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		83

— Quadro 6 (Cont.)

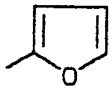
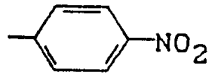
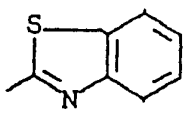
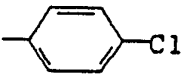
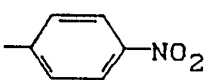
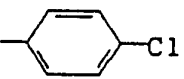
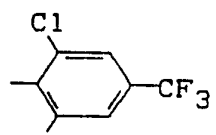
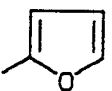
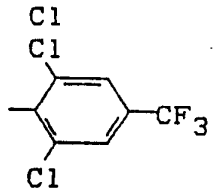
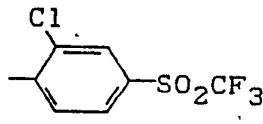
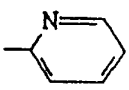
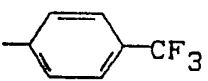
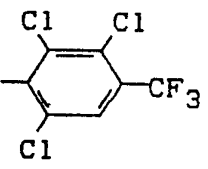
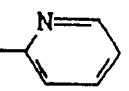
Ex. Nº	R ¹	R ⁶	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ib)-51	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂		71-72
(Ib)-52	-CF ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		34
(Ib)-53	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		68-70
(Ib)-54	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂		170 (decomp.)
(Ib)-55	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂		68
(Ib)-56	CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		120
(Ib)-57	n-C ₃ H ₇	CH ₃		124
(Ib)-58	n-C ₃ H ₇	CH ₃		147-149
(Ib)-59	CH ₃	CH ₃		166 (decomp.)
(Ib)-60	CH ₃	CH ₃		146
(Ib)-61	-CH ₂ SCH ₃	H		150

— Quadro 6 (Cont.)

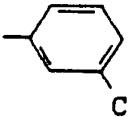
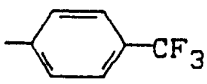
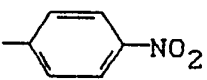
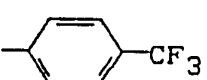
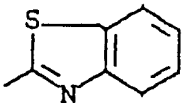
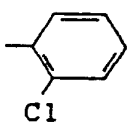
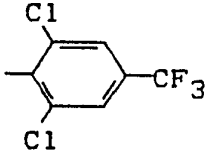
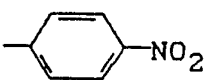
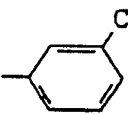
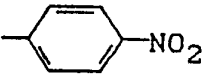
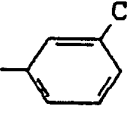
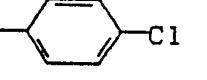
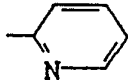
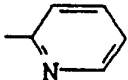
Ex. No	R ¹	R ⁶	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ib)-62	-CH ₂ SCH ₃	H		146
(Ib)-63	-CH ₂ SCH ₃	H		134
(Ib)-64	-CH ₂ SCH ₃	H		209
(Ib)-65	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		102
(Ib)-66	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		105
(Ib)-67	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		64
(Ib)-68	-CH ₂ SCH ₃	CH ₃		91
(Ib)-69	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		Óleo
(Ib)-70	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		68
(Ib)-71	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		95
(Ib)-72	-CH ₂ SCH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂		Óleo

Vi. Paves

Quadro 6 (Cont.)

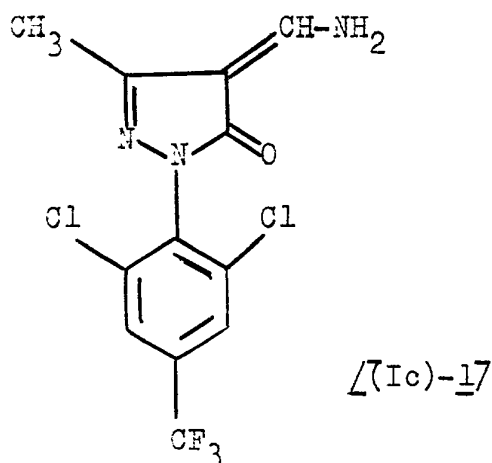
Ex. Nº	R ¹	R ⁶	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ib)-73		CH ₃		178-180
(Ib)-74	CH ₃	CH ₃		181-182
(Ib)-75		CH ₃		210-211
(Ib)-76		CH ₃		167-168
(Ib)-77		CH ₃		126
(Ib)-78	n-C ₃ H ₇	CH ₃		105-107
(Ib)-79	n-C ₃ H ₇	CH ₃		65
(Ib)-80	-CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₃		67
(Ib)-81	-CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₃		60-65
(Ib)-82	CH ₃	CH ₃		164

Quadro 6 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	R ⁶	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ib)-83		CH ₃		60
(Ib)-84		CH ₃		174-176
(Ib)-85		CH ₃		104
(Ib)-86	CH ₃	CH ₃		157
(Ib)-87	n-C ₃ H ₇	CH ₃		148
(Ib)-88		CH ₃		55-60
(Ib)-89	-CH ₂ SC ₂ H ₅	CH ₃		124-128
(Ib)-90		CH ₃		185-186
(Ib)-91		CH ₃		134-136
(Ib)-92	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅		61
(Ib)-93	n-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH=CH ₂		56

Os compostos assinalados com um asterísco* ocorrem como sal de dimetilamina.

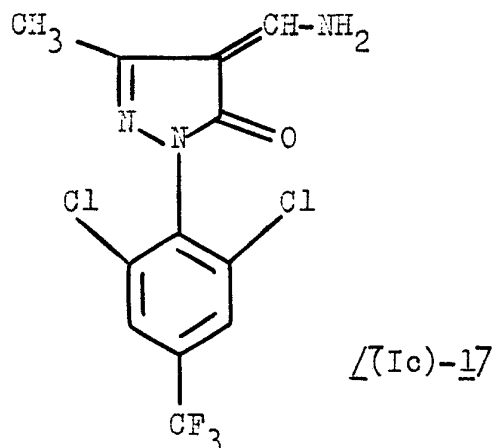
Exemplo 4



(Variante /(Ic)-α7

10 g (C,C273 mole) de 1-(4-trifluormetil-2,6-diclorofenil)-3-metil-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazôlino-5-ona são postos em suspensão em 40 ml de tolueno e a 80°C faz-se borbulhar amoníaco gasoso até a reacção estar completa (controle cromatográfico). Seguidamente arrefece-se até 0°C, filtra-se para isolar o sólido, lava-se este repetidamente com éter de petróleo/éter 2 : 1 e seca-se.

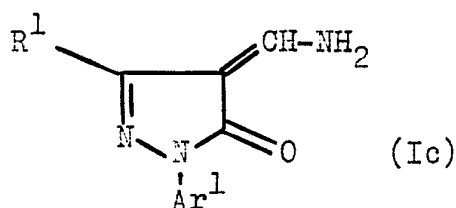
Obtêm-se 6,2 g (67,2 % do rendimento teórico) de 1-(4-trifluormetil-2,6-diclorofenil)-3-metil-4-aminometilideno-pirazolino-5-ona de ponto de fusão 184-185°C.

Exemplo 5Variante (Ic)-17

A uma solução de 5,67 g (0,07 mole) de s-triazina em 100 ml de etanol absoluto adiciona-se no decurso de 3 horas a solução de 27,5 g (0,105 mole) de 1-(4-trifluormetil-2,6-diclorofenil)-3-metil-pirazolin-5-ona em 500 ml de etanol absoluto, gota a gota. Seguidamente agita-se repetidamente uma noite à temperatura ambiente e concentra-se até à secura. O óleo remanescente é purificado por cromatografia de coluna utilizando sílica-gel (eluente:clorofórmio e metanol a 20 %).

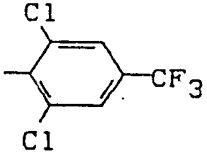
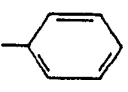
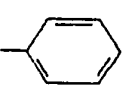
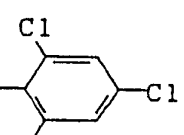
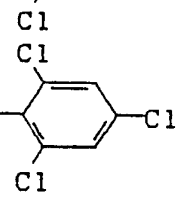
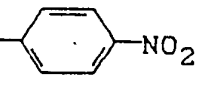
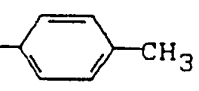
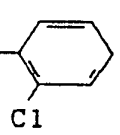
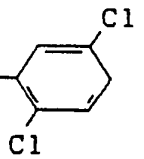
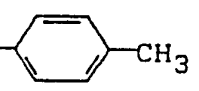
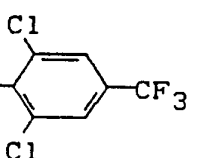
Obtêm-se 17,9 g (50,4 % do rendimento teórico) de 1-(4-trifluormetil-2,6-diclorofenil)-3-metil-4-aminometilideno-pirazolino-5-ona de ponto de fusão 184-185°C.

Analogamente ao exemplo de preparação /(Ic)-17 e de forma correspondente aos processos descritos podem ainda ser obtidos os seguintes produtos finais de fórmula (Ic):

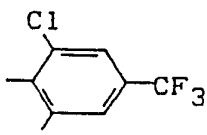
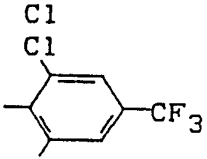
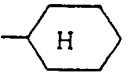
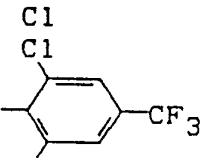
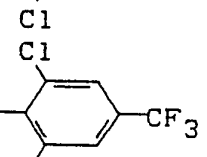
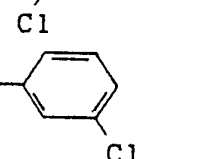
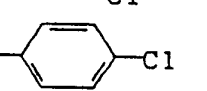
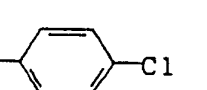
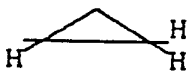
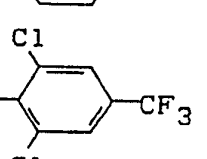
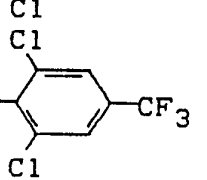


W. F. A. M.

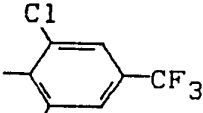
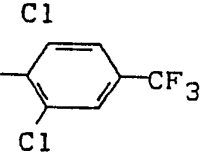
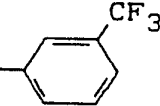
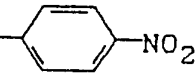
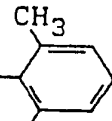
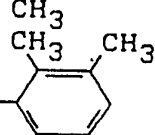
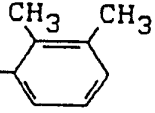
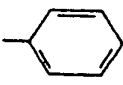
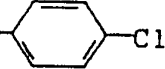
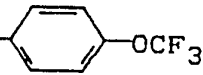
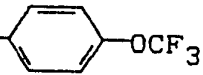
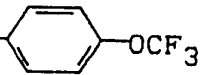
Quadro 7

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-2	H		243
(Ic)-3	CH ₃		151
(Ic)-4	n-C ₃ H ₇		130
(Ic)-5	n-C ₃ H ₇		167
(Ic)-6	CH ₃		204
(Ic)-7	n-C ₃ H ₇		291-294
(Ic)-8	CH ₃		179
(Ic)-9	CH ₃		163-164
(Ic)-10	CH ₃		204
(Ic)-11	n-C ₃ H ₇		117
(Ic)-12	-C ₂ H ₅		65

Quadro 7 (Cont.)

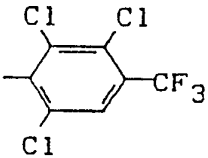
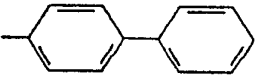
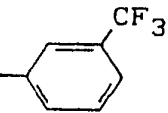
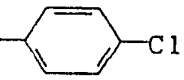
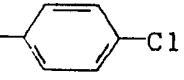
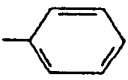
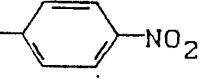
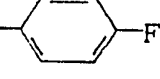
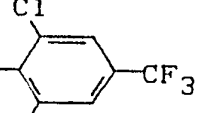
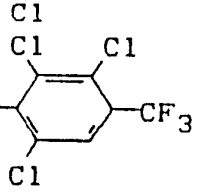
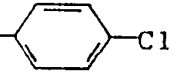
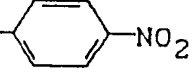
Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-13	-CH(CH ₃) ₂		73
(Ic)-14	-C(CH ₃) ₃		253
(Ic)-15			86-88
(Ic)-16	-CF ₃		187
(Ic)-17	CH ₃		286
(Ic)-18	CH ₃		170
(Ic)-19	n-C ₃ H ₇		122
(Ic)-20			171
(Ic)-21			221

—Quadro 7 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-16	n-C ₃ H ₇		115-119
(Ic)-23	CH ₃		102-109
(Ic)-24	CH ₃		138
(Ic)-25	CH ₃		>300
(Ic)-26	CH ₃		187
(Ic)-27	n-C ₃ H ₇		180
(Ic)-28	CH ₃		172-176
(Ic)-29			167-169
(Ic)-30	CH ₃		136
(Ic)-31	C ₂ H ₅		126-127
(Ic)-32	n-C ₃ H ₇		77-78

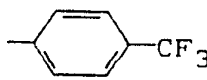
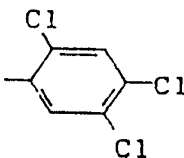
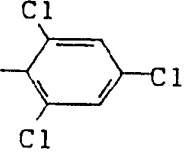
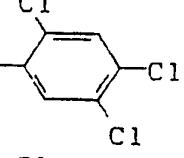
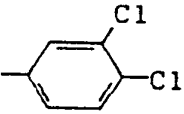
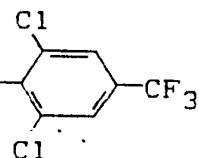
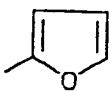
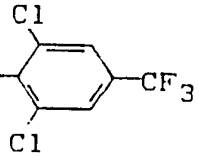
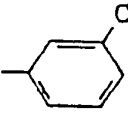
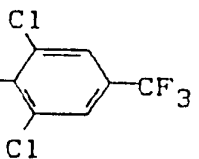
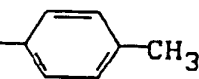
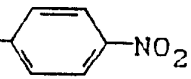
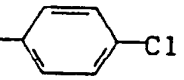
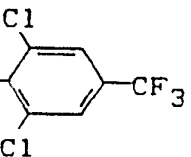
W. J. ...

Quadro 7 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-33	CH ₃		65
(Ic)-34	n-C ₃ H ₇		172
(Ic)-35	C ₂ H ₅		93
(Ic)-36	-CH ₂ OCH ₃		134-135
(Ic)-37	-CF ₃		191-192
(Ic)-38			>320
(Ic)-39	n-C ₃ H ₇		56-58
(Ic)-40	-CH ₂ SCH ₃		222
(Ic)-41	-CH ₂ SCH ₃		147
(Ic)-42	-CH ₂ SCH ₃		116
(Ic)-43	-CH ₂ SCH ₃		>260

Wifama

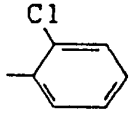
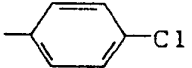
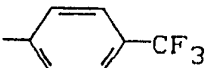
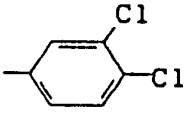
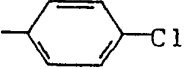
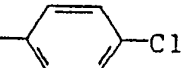
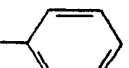
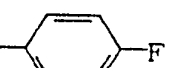
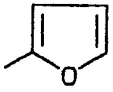
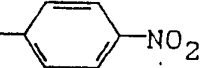
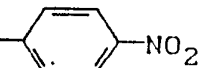
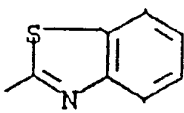
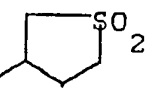
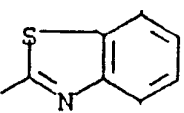
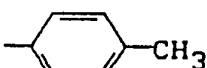
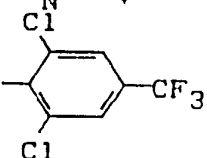
Quadro 7 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-44	-CH ₂ SCH ₃		131
(Ic)-45	-CH ₂ SCH ₃		80
(Ic)-46	H		255-256
(Ic)-47	CH ₃		50-52
(Ic)-48			201-203
(Ic)-49			181-184
(Ic)-50			144
(Ic)-51			> 320
(Ic)-52			241

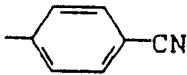
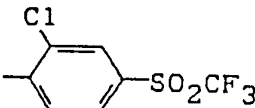
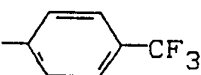
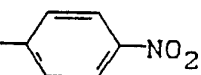
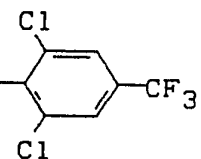
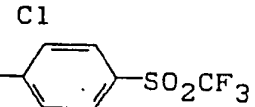
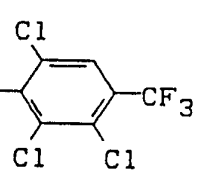
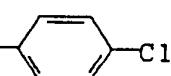
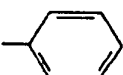
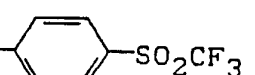
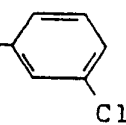
Quadro 7 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-53			204
(Ic)-54			189
(Ic)-55			>320
(Ic)-56	-CH ₂ SC ₂ H ₅		92
(Ic)-57	n-C ₃ H ₇		110-114
(Ic)-58	-CH ₂ SC ₂ H ₅		75-79
(Ic)-59	CH ₃		242
(Ic)-60	n-C ₃ H ₇		202
(Ic)-61	-CH ₂ SC ₂ H ₅		70
(Ic)-62	n-C ₃ H ₇		40-45
(Ic)-63			157
(Ic)-64			189-190

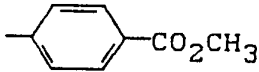
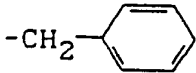
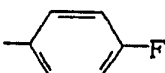
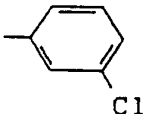
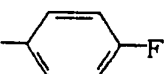
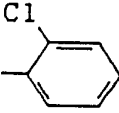
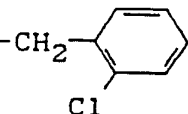
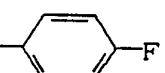
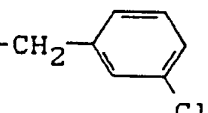
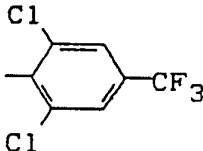
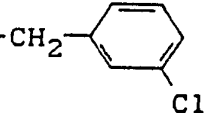
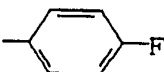
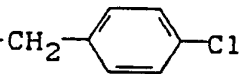
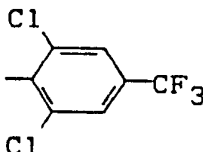
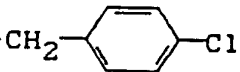
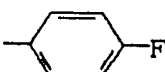
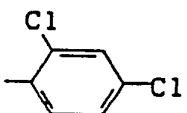
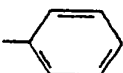
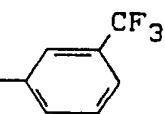
— Quadro 7 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-65			214-216
(Ic)-66			160-166
(Ic)-67			227
(Ic)-68	-CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅		136
(Ic)-69			156
(Ic)-70			309
(Ic)-71	-CH ₂ SC ₂ H ₅		247-249
(Ic)-72	n-C ₃ H ₇		118-120
(Ic)-73	n-C ₃ H ₇		247-249
(Ic)-74	CH ₃		200-202
(Ic)-75	CH ₃		270-274
(Ic)-76			58

Quadro 7 (Cont.)

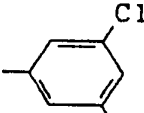
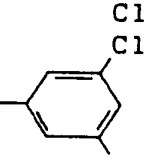
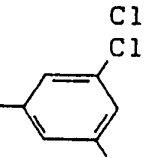
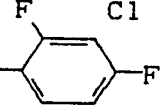
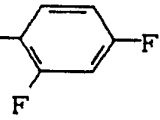
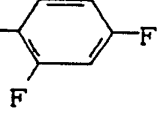
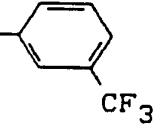
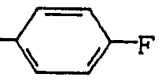
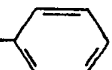
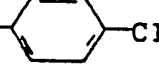
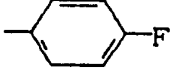
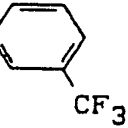
Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-77	CH ₃		138-140
(Ic)-78	n-C ₃ H ₇		211
(Ic)-79	-CH ₂ - 		47
(Ic)-80	-CH ₂ - 		118
(Ic)-81	-CH ₂ - 		283
(Ic)-82	-CH ₂ - 		156
(Ic)-83	n-C ₃ H ₇		196
(Ic)-84	H		253-262
(Ic)-85	H		179
(Ic)-86	H		124
(Ic)-87			217
(Ic)-88	H		160

Quadro 7 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-89	C ₃ H ₇		127
(Ic)-90			85
(Ic)-91			137-139
(Ic)-92			179
(Ic)-93			65-66
(Ic)-94			156
(Ic)-95			111
(Ic)-96			190-192
(Ic)-97			131-133
(Ic)-98			202
(Ic)-99			154

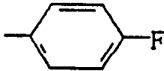
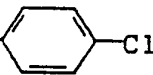
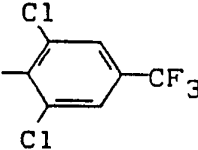
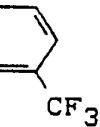
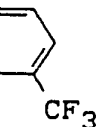
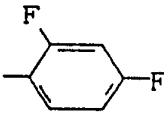
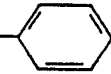
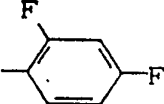
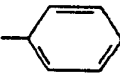
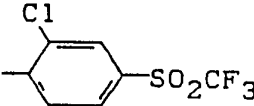
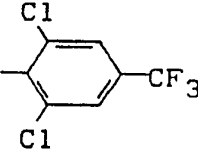
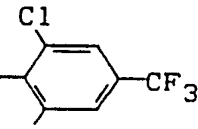
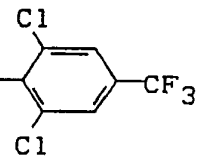
Wifan

— Quadro 7 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-100	CH ₃		215
(Ic)-101	n-C ₃ H ₇		134
(Ic)-102			223
(Ic)-103	n-C ₃ H ₇		92
(Ic)-104			132
(Ic)-105	CH ₃		152
(Ic)-106			114
(Ic)-107			166
(Ic)-108	-CH ₂ S- 		117
(Ic)-109	-CH ₂ - 		110

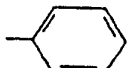
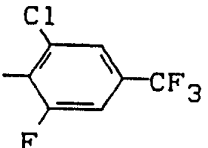
V. J. J. J.

Quadro 7 (Cont.)

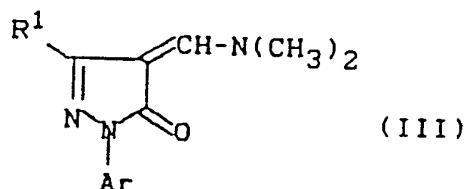
Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-110	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		104
(Ic)-111	-S-CH ₂ - 		176
(Ic)-112	-CH ₂ - 		123
(Ic)-113	-CH ₂ - 		79-82
(Ic)-114	-CH ₂ - 		71
(Ic)-115			138
(Ic)-116	-OC ₂ H ₅		142
(Ic)-117	-NH-CO-CH ₃		237
(Ic)-118	-NH-CO- 		145-150

195
W. J. ...

Quadro 7 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de Fusão (°C)
(Ic)-119	-NH-CO- 		168-175
(Ic)-120	CH ₃		205

Analogamente aos exemplos de preparação (III.I), (III-69) e (III-70) são também obtidos os seguintes produtos de partida de fórmula (III) que simultaneamente constituem em parte produtos finais de acordo com a invenção de fórmula (Id):



Quadro 8

Índice de refração
(n_D^{20});

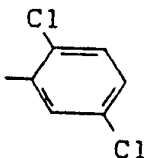
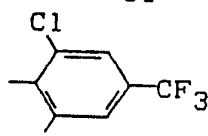
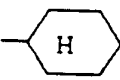
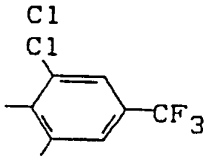
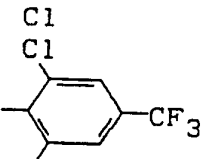
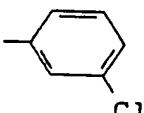
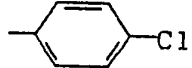
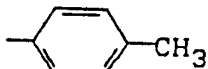
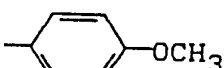
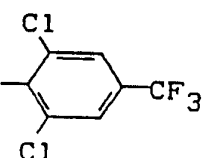
Ex. Nº

Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)

	R ¹	Ar	
III-2	CH ₃		127
III-3	n-C ₃ H ₇		164
III-4	n-C ₃ H ₇		107
III-5	CH ₃		196
III-6	C ₂ H ₅		111-113
III-7	CH ₃		206
III-8	CH ₃		170

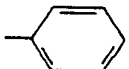
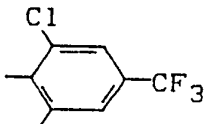
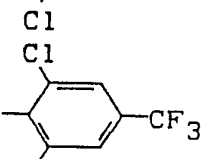
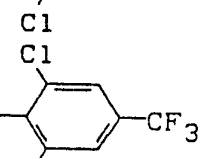
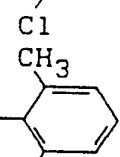
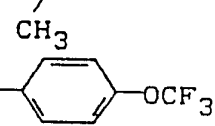
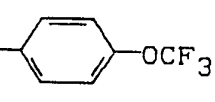
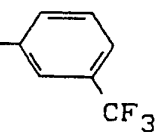
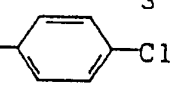
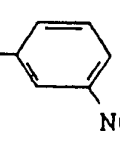
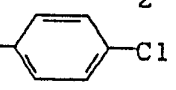
vi-fama

Quadro 8 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar	Índice de refração (n _D ²⁰); Ponto de fusão (°C)
III-9	CH ₃		128
III-10	-CH(CH ₃) ₂		114
III-11			151-156
III-12	-CF ₃		139
III-13	CH ₃		200
III-14	CH ₃		133
III-15	n-C ₃ H ₇		121
III-16	n-C ₃ H ₇		134
III-17	n-C ₃ H ₇		117
III-18	-C(CH ₃) ₃		173

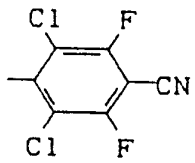
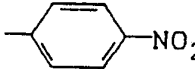
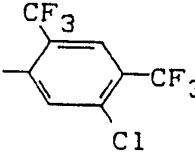
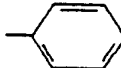
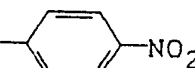
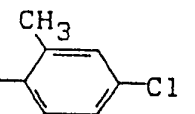
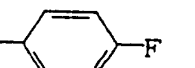
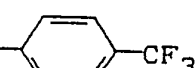
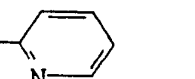
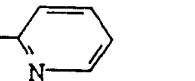
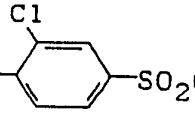
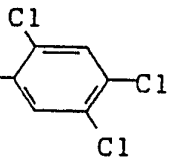
Quadro 8 (Cont.)

Índice de refração
(n_D^{20});Ar Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)

Ex. Nº	R ¹		
III-19			132-134
III-20	n-C ₃ H ₇		113-115
III-21			183-184
III-22	CH ₃		166
III-23	C ₂ H ₅		82-85
III-24	n-C ₃ H ₇		116-117
III-25	C ₂ H ₅		125
III-26	CH ₂ OCH ₃		163
III-27	CH ₃		181-182
III-28	CF ₃		182



— Quadro 8 (Cont.)

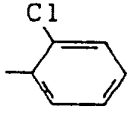
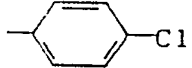
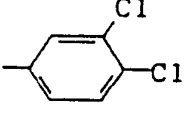
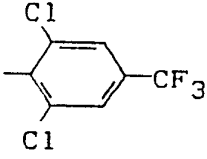
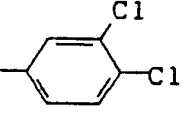
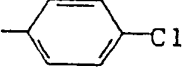
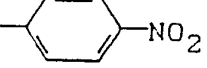
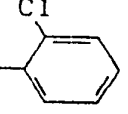
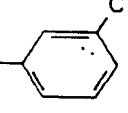
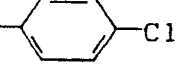
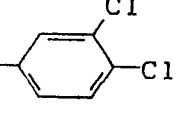
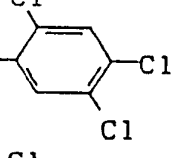
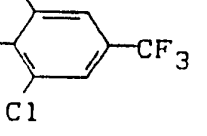
Ex. Nº	R ¹	Índice de refração (n _D ²⁰); Ar Ponto de fusão (°C)	
III-29	CH ₃		132
III-30	-CH ₂ OCH ₃		86
III-31	n-C ₃ H ₇		131-132
III-32			210-212
III-33	n-C ₃ H ₇		1,5983
III-34	n-C ₃ H ₇		134-137
III-35			156-158
III-36	n-C ₃ H ₇		182
III-37	CH ₃		180
III-38	n-C ₃ H ₇		138-142
III-39	CH ₃		127

200
W. J. P. ...

Quadro 8 (Cont.)

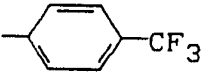
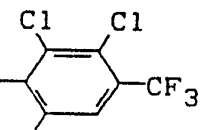
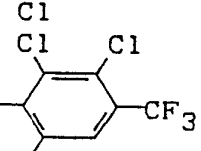
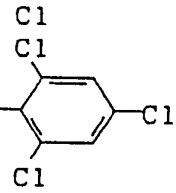
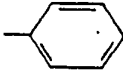
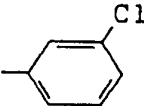
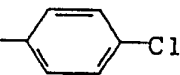
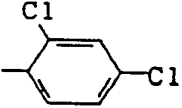
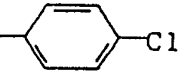
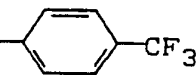
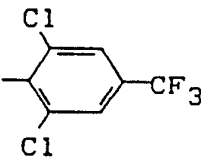
Ex. Nº	R ¹	Ar	Índice de refração (n _D ²⁰); Ponto de fusão (°C)
III-40	n-C ₃ H ₇		157
III-41	CH ₃		175
III-42			204-205
III-43	-CH ₂ SC ₂ H ₅		90-92
III-44			195-196
III-45	-CH ₂ SC ₂ H ₅		114-115
III-46			253-254
III-47			146
III-48			135-138
III-49			171-173

Quadro 8 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Índice de refração (n _D ²⁰); Ponto de fusão (°C)	
		Ar	
III-50			145
III-51			207
III-52			174
III-53	-CH ₂ SCH ₃		187
III-54	-CH ₂ SCH ₃		112
III-55	-CH ₂ SCH ₃		Óleo
III-56	-CH ₂ SCH ₃		157
III-57	-CH ₂ SCH ₃		188
III-58	-CH ₂ SCH ₃		140
III-59	-CH ₂ SCH ₃		175

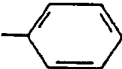
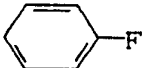
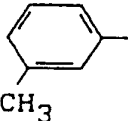
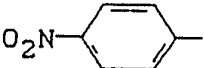
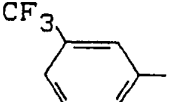
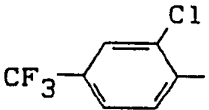
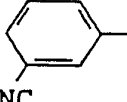
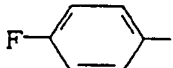
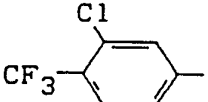
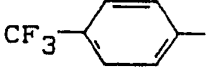
Quadro 8 (Cont.)

índice de refração
(n_D^{20});Ar Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)

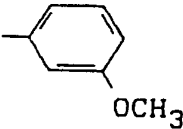
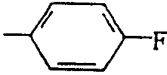
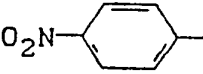
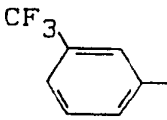
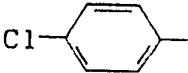
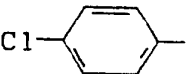
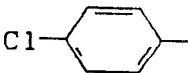
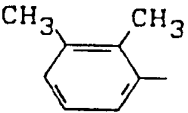
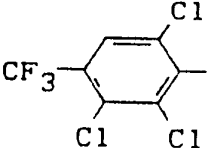
Ex. Nº	R ¹	Ar	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
III-60	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		151
III-61	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		170
III-62	$-\text{CH}_2\text{SCH}_3$		158
III-63	H		226
III-64	H		>250
III-65	H		210
III-66	H		192-198
III-67	H		242-243
III-68			163
III-69	CH_3		230-233
III-70	H		220

— Quadro 8 (Cont.)

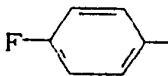
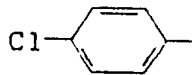
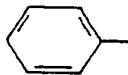
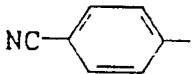
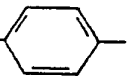
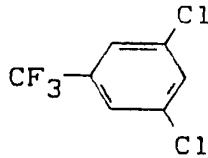
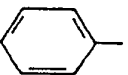
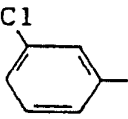
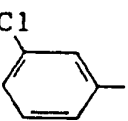
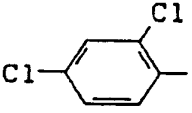
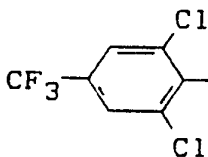
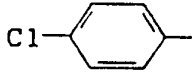
Índice de refração
(n_D^{20});Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)

Ex. Nº	R ¹	Ar	
III-71			136
III-72			143-144
III-73	CH ₃		>300
III-74	CH ₃		130
III-75	CH ₃		3,27/3,79
III-76			219
III-77	n-C ₃ H ₇		3,32/3,83
III-78	n-C ₃ H ₇		111-112

Quadro 8 (Cont.)

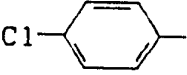
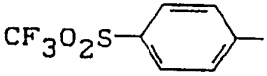
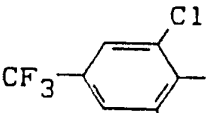
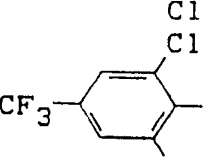
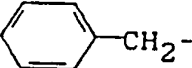
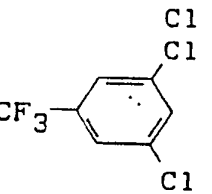
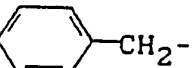
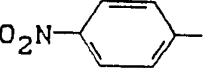
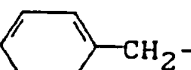
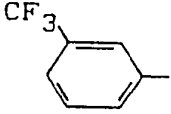
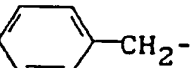
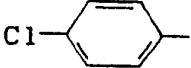
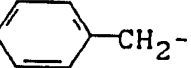
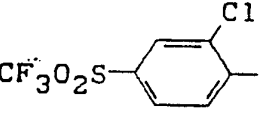
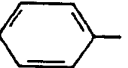
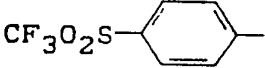
Ex. Nº	R ¹	Ar	Ponte de fusão (°C) ou ¹ H-NMR em CDCl ₃ (δ N(CH ₃) ₂)
III-79			135-136
III-80	n-C ₃ H ₇		139
III-81	n-C ₃ H ₇		108-109
III-82	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -		114
III-83	(CH ₃) ₂ CH-		107
III-84	n-C ₄ H ₉		194
III-85	(CH ₃) ₃ C		3.30/3.65
III-86	n-C ₃ H ₇		103-105
III-87	CH ₃		3.35/3.80

Quadro 8 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ponte de fusão (°C) ou ¹ H-NMR em CDCl ₃ (δ ^N (CH ₃) ₂)	
		Ar	
III-88	CH ₃	CH ₃ O ₂ S- 	3.22/3.79
III-89	C ₂ H ₅ SCH ₂ -	F- 	138
III-90	C ₂ H ₅ SCH ₂ -	Cl- 	119
III-91		NC- 	173
III-92	CH ₃ - 	CF ₃ - 	142
III-93	CH ₃ - 	Cl- 	175
III-94	Cl- 	O ₂ N- 	201
III-95	Cl- 	Cl- 	171
III-96	Cl- 	CF ₃ - 	180-182
III-97	C ₂ H ₅ O-C(=O)-	Cl- 	124-126

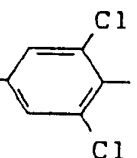
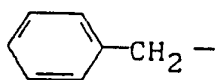
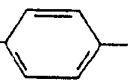
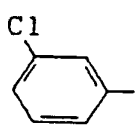
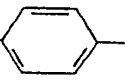
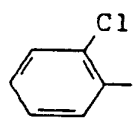
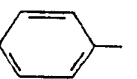
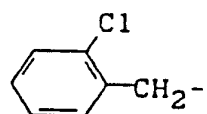
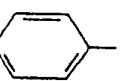
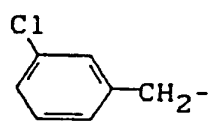
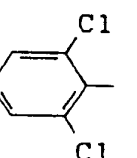
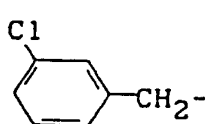
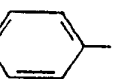
206
[Signature]

Quadro 8 (Cont.)

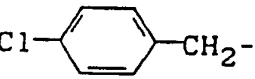
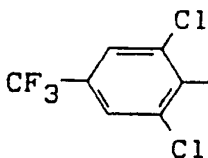
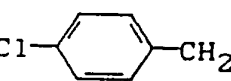
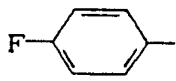
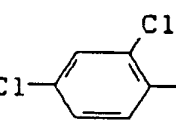
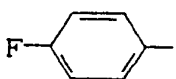
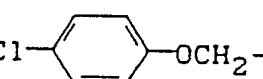
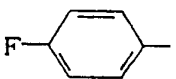
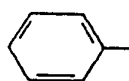
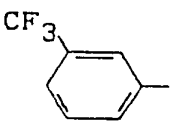
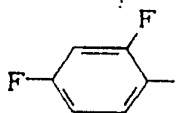
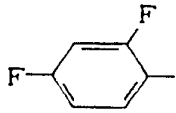
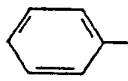
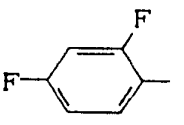
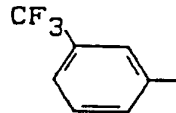
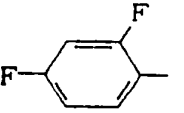
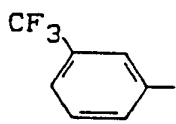
Ex. Nº	R ¹	Ponte de fusão (°C) ou ¹ H-NMR em	
		Ar	CDCl ₃ (δ N(CH ₃) ₂)
III-98	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-$		150
III-99	n-C ₃ H ₇		156
III-100	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$		264
III-101	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$		55-60
III-102			175-178
III-103			213
III-104			130
III-105			115
III-106			124
III-107			234

W. F. A. A.

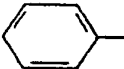
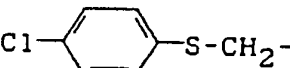
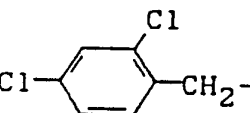
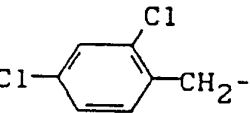
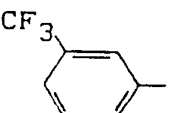
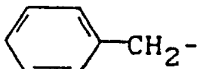
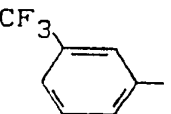
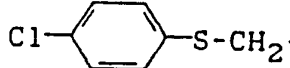
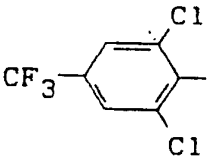
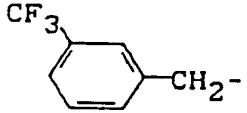
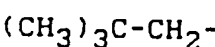
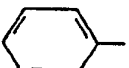
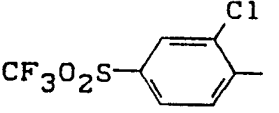
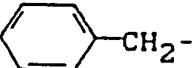
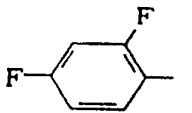
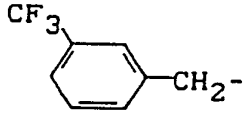
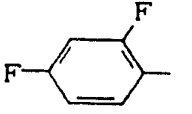
Quadro 8 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar	Ponte de fusão (°C) ou ¹ H-NMR em CDCl ₃ (δ N(CH ₃) ₂)
III-108	n-C ₃ H ₇	CH ₃ O ₂ C- 	57
III-109	C ₂ H ₅ O-	O ₂ N- 	207
III-110	C ₂ H ₅ O-	CF ₃ - 	98
III-111		F- 	135
III-112		F- 	161
III-113		F- 	88-92
III-114	C ₂ H ₅ O-	F- 	127
III-115		F- 	135
III-116		CF ₃ - 	132
III-117		F- 	150

Quadro 8 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ponte de fusão (°C) ou ¹ H-NMR em ArCDCl ₃ (δ N(CH ₃) ₂)	
III-118			140
III-119			119
III-120			164
III-121			152-154
III-122			137-138
III-123	CH ₃		138
III-124	n-C ₃ H ₇		125
III-125			122
III-126			72
III-127			158

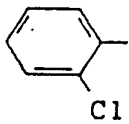
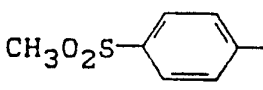
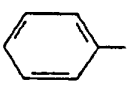
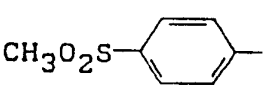
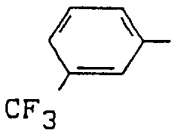
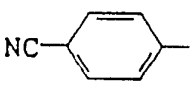
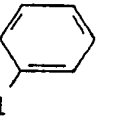
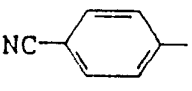
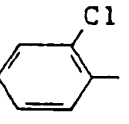
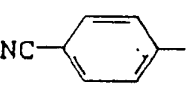
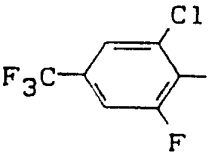
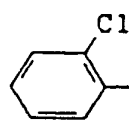
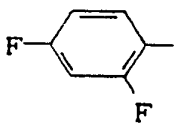
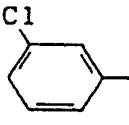
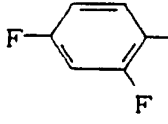
Quadro 8 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ponte de fusão (°C) ou ¹ H-NMR em Ar CDCl ₃ (δ N(CH ₃) ₂)	
		Ar	
III-128			148-151
III-129			143-145
III-130			164-165
III-131			99-101
III-132			116-119
III-133			182-184
III-134			113-114
III-135			128
III-136			171
III-137			123-124
III-138			120-122

Quadro 8 (Cont.)

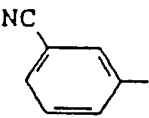
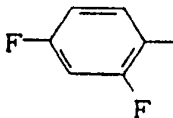
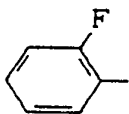
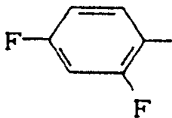
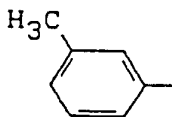
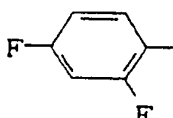
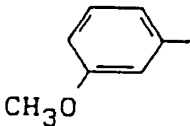
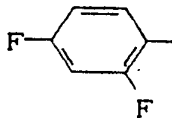
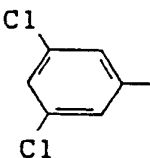
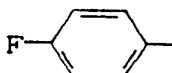
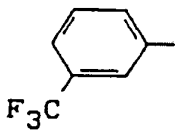
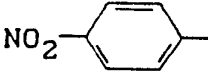
Ex. Nº	R ¹	Ar	Ponto de fusão (°C) ou ¹ H-NMR em CDCl ₃ (δ N(CH ₃) ₂)
III-139			161-162
III-140			196-198
III-141			251-253
III-142			130
III-143			148-149
III-144			272
III-145			240
III-146			114
III-147			138
III-148			174

Quadro 8 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ponte de fusão (°C) ou ¹ H-NMR em Ar CDCl ₃ (δ N(CH ₃) ₂)	
III-149		CH ₃ O ₂ S- 	213
III-150		CH ₃ O ₂ S- 	185-186
III-151		NC- 	178
III-152		NC- 	195-198
III-153		NC- 	201
III-154	CH ₃		201
III-155		F- 	128
III-156		F- 	137

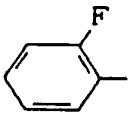
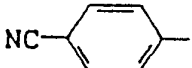
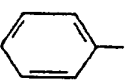
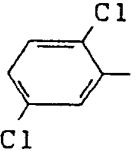
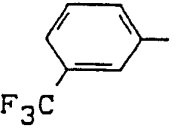
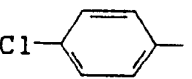
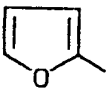
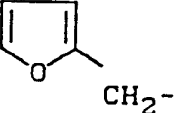
inflama

Quadro 8 (Cont.)

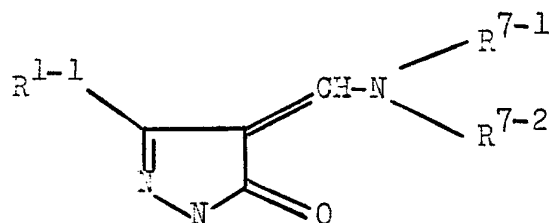
Ex. Nº	R ¹	Ponte de fusão (°C)	
		Ar	ou ¹ H-NMR em CDCl ₃ (δ N(CH ₃) ₂) ₂
III-157			149
III-158			120
III-159			108
III-160			110
III-161			236
III-162			214

Wifama

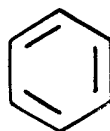
Quadro 8 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ponte de fusão (°C) ou ¹ H-NMR em Ar CDCl ₃ (δ N(CH ₃) ₂)	
III-163			215
III-164			130
III-165			156
III-166			133
III-167			116-117

Os derivados substituintes de pirazolino-5-ona, indicados na tabela 9 adiante, de fórmula (If)

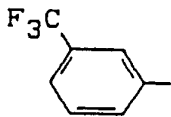
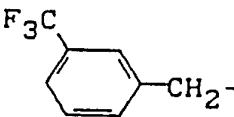
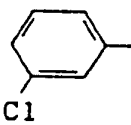
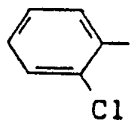


(If)

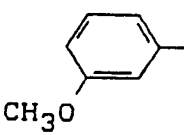
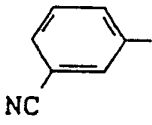
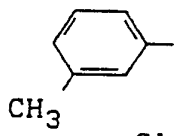
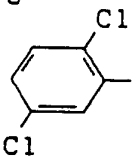
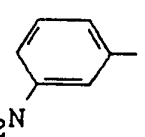
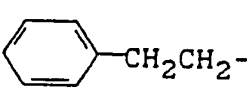
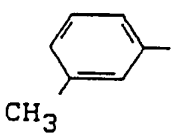
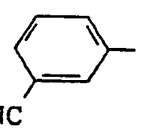
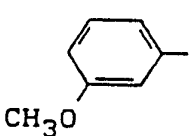


podem ser obtidos de forma correspondente aos processos descritos; veja-se em particular a realização da reacção segundo os exemplos de preparação [(Ia)-1] e [(Ia)-2]:

Quadro 9

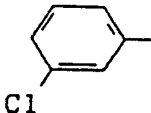
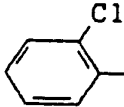
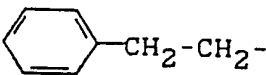
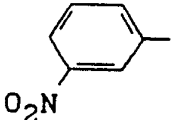
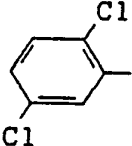
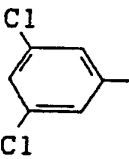
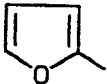
Ex. Nº	R ¹⁻¹	R ⁷⁻¹	R ⁷⁻²	Ponto de fusão (°C)
If-1		CH ₃	CH ₃	190
If-2		CH ₃	CH ₃	125
If-3		CH ₃	CH ₃	170
If-4		CH ₃	CH ₃	112-113

Quadro 9 (Cont.)

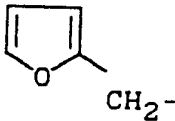
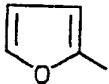
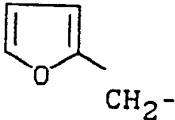
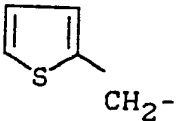
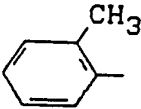
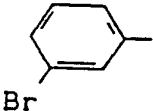
Ex. Nº	R ¹⁻¹	R ⁷⁻¹	R ⁷⁻²	Ponto de fusão (°C)
If-5		CH ₃	CH ₃	125
If-6		CH ₃	CH ₃	162-163
If-7		CH ₃	CH ₃	154
If-8		CH ₃	CH ₃	
If-9		CH ₃	CH ₃	
If-10		CH ₃	CH ₃	109
If-11		H	CH ₃	126
If-12		H	CH ₃	179
If-13		H	CH ₃	138-139

Infam

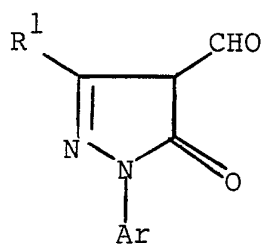
Quadro 9 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹⁻¹	R ⁷⁻¹	R ⁷⁻²	Ponto de fusão (°C)
If-14		H	CH ₃	119-120
If-15		H	CH ₃	190-191
If-16		H	CH ₃	118
If-17		H	CH ₃	238
If-18		H	CH ₃	138
If-19	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	136
If-20		H	CH ₃	213-214
If-21		CH ₃	CH ₃	125

— Quadro 9 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹⁻¹	R ⁷⁻¹	R ⁷⁻²	Ponto de fusão (°C)
If-22		CH ₃	CH ₃	147
If-23		H	CH ₃	128
If-24		H	CH ₃	100-101
If-25		H	CH ₃	100-101
If-26		H	CH ₃	121
If-27		H	CH ₃	136

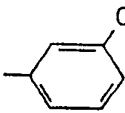
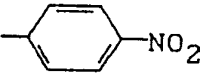
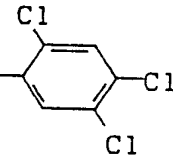
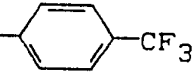
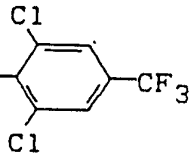
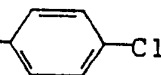
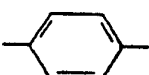
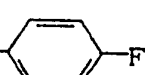
Analogamente ao exemplo de preparação (IV-1) e de forma correspondente aos processos descritos podem ser obtidos os produtos intermediários de fórmulas (IV), (IVa), (IVb) ou (IVc) os quais estão abrangidos pela fórmula geral (IVa):



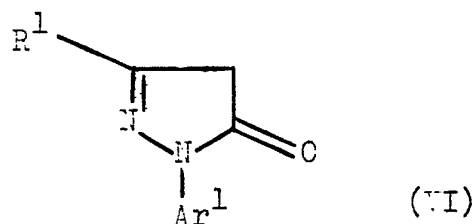
(IVa)

W. J. ...

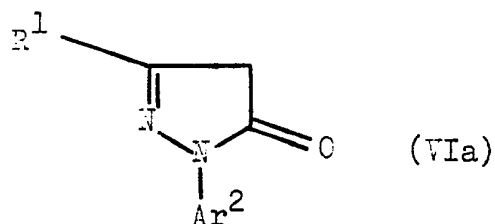
Quadro 10

Ex. Nº	R ¹	Ar	Ponto de fusão (°C)
(IV-2)	-CH ₂ SCH ₃		0e1
(IV-3)	-CH ₂ SCH ₃		125
(IV-4)	-CH ₂ SCH ₃		90
(IV-5)	-CH ₂ SCH ₃		103
(IV-6)	-CH ₂ SCH ₃		127
(IV-7)	H		110
(IV)-8	H		182
(IV)-9	H		204
(IV)-10			159-160

Analogamente aos exemplos de preparação (VI-1), (VI-2) e (VI-3) e de forma correspondente aos processos descritos podem ser obtidos os produtos intermediários indicados na tabela 11, de fórmula (VI)



ou de fórmula (VIa)

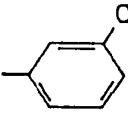
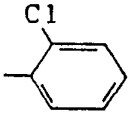
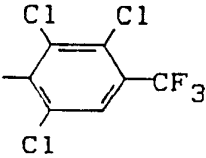
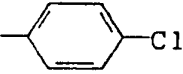
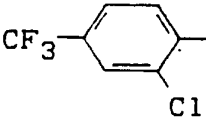
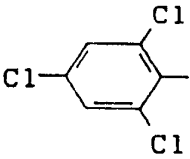
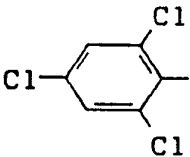
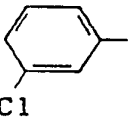
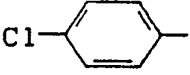


em que

Ar² representa fenilo não substituído.

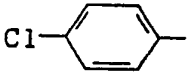
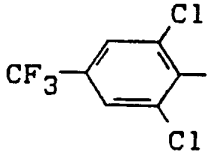
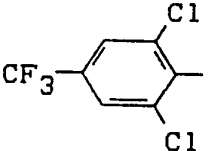
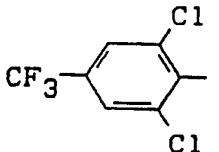
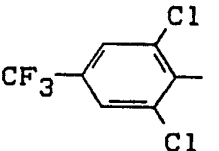
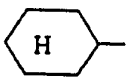
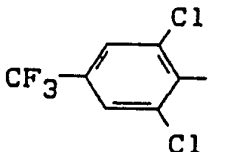
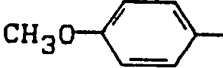
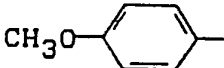
Os compostos de fórmula (VIa) servem neste caso como produtos intermediários para a preparação de compostos conhecidos de fórmula (I).

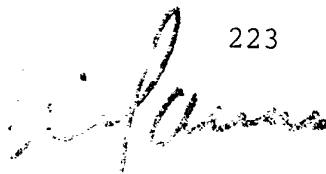
QUADRO 10

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-4)	-CH ₂ SCH ₃		89
(VI-5)	-CH ₂ SCH ₃		144
(VI-6)	-CH ₂ SCH ₃		63
(VI-7)	H		183-185
(VI-8)	-COOC ₂ H ₅		167-168
(VI-9)	CF ₃		208-209
(VI-10)	CH ₃		171
(VI-11)	n-C ₃ H ₇		159
(VI-12)	CH ₃		124
(VI-13)	n-C ₃ H ₇		90-91

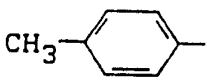
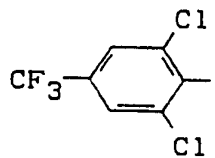
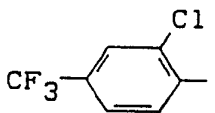
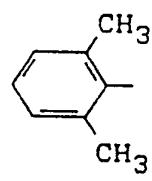
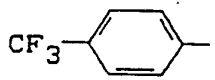
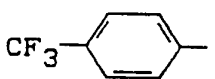
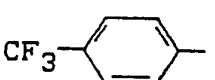
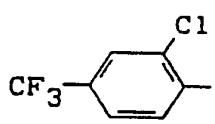
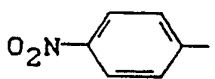
infama

— Quadro 10 (Cont.)

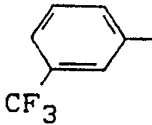
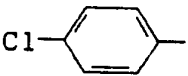
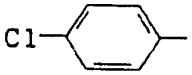
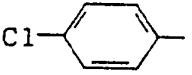
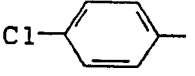
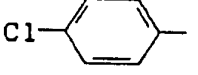
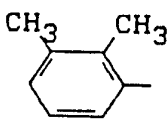
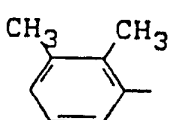
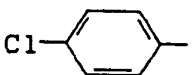
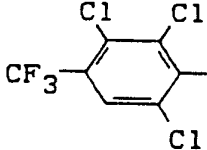
Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-14)	CH ₃		169
(VI-15)	(CH ₃) ₃ C		163
(VI-16)	C ₂ H ₅		123
(VI-17)	n-C ₃ H ₇		115
(VI-18)	(CH ₃) ₂ CH-		120
(VI-19)			134
(VI-20)	n-C ₃ H ₇		104-105
(VI-21)	CH ₃		160



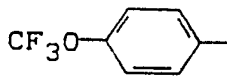
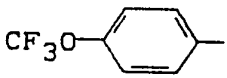
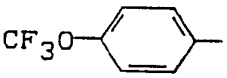
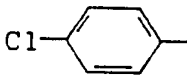
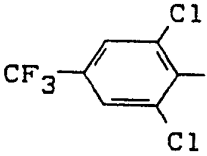
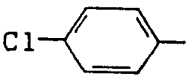
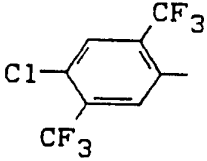
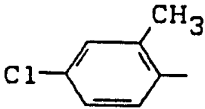
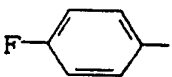
Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-22)	n-C ₃ H ₇		121
(VI-23)			125-130
(VI-24)	CH ₃		132-133
(VI-25)	CH ₃		183-185
(VI-26)	n-C ₃ H ₇		92-93
(VI-27)	CH ₃		172
(VI-28)	CH ₃ OCH ₂ -		83
(VI-29)	n-C ₃ H ₇		67
(VI-30)	n-C ₃ H ₇		131-132

— Quadro 10 (Cont.)

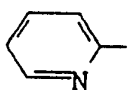
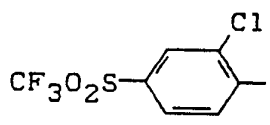
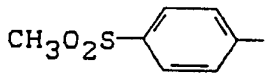
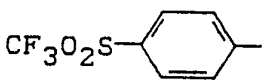
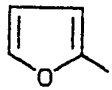
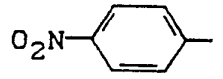
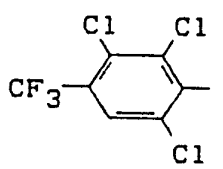
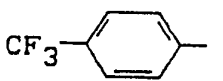
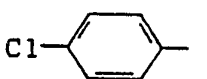
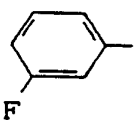
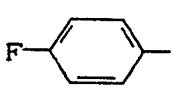
Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-31)	n-C ₃ H ₇		62-63
(VI-32)	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -		107-109
(VI-33)	(CH ₃) ₂ CH-		120
(VI-34)	n-C ₄ H ₉		55
(VI-35)	(CH ₃) ₃ C-		119-122
(VI-36)	C ₂ H ₅		91-93
(VI-37)	n-C ₃ H ₇		85
(VI-38)	CH ₃		133-135
(VI-39)	CH ₃ OCH ₂ -		124
(VI-40)	CH ₃		162-163

Quadro 10 (Cont.)

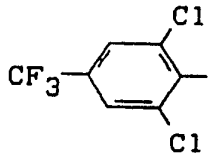
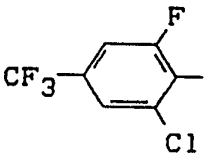
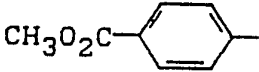
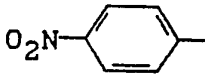
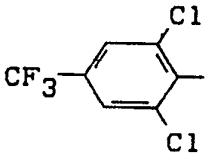
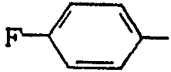
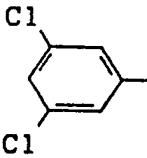
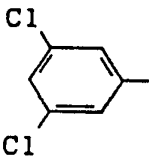
Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-41)	C ₂ H ₅		85-86
(VI-42)	n-C ₃ H ₇		88-90
(VI-43)	CH ₃		90-91
(VI-44)	CF ₃		215
(VI-45)	C ₂ H ₅ -S-CH ₂ -		108-110 (Zers.)
(VI-46)	C ₂ H ₅ -SCH ₂ -		87
(VI-47)	n-C ₃ H ₇		104-105
(VI-48)	n-C ₃ H ₇		162-163
(VI-49)	n-C ₃ H ₇		69-70

W. J. ...

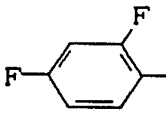
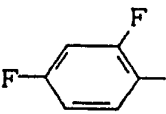
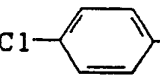
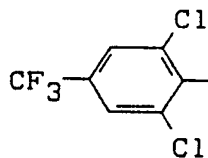
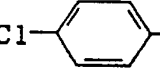
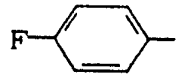
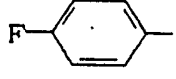
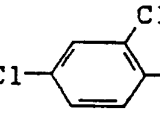
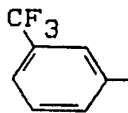
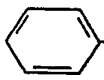
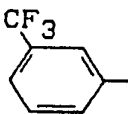
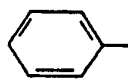
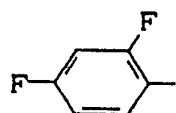
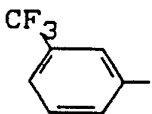
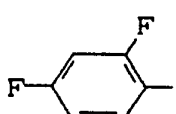
— Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-50)	CH ₃		99-100
(VI-51)	n-C ₃ H ₇		124-126
(VI-52)	n-C ₃ H ₇		99-100
(VI-53)	n-C ₃ H ₇		63-64
(VI-54)			186-187
(VI-55)	C ₂ H ₅ -S-CH ₂ -		66-68
(VI-56)	C ₂ H ₅ -S-CH ₂ -		67
(VI-57)	C ₂ H ₅ -C(=O)-CH ₂ -		110
(VI-58)			121-123

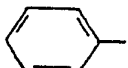
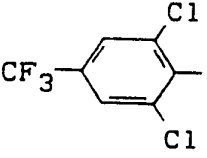
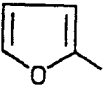
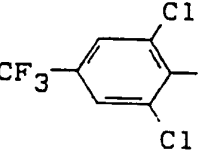
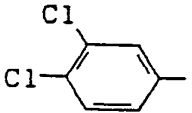
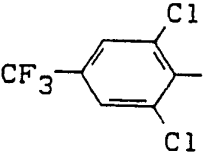
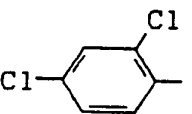
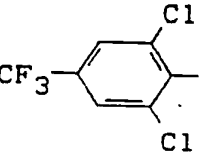
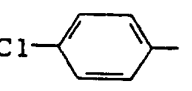
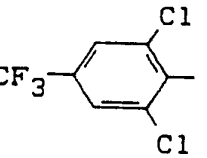
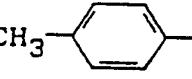
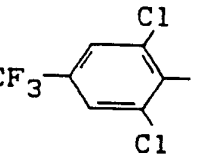
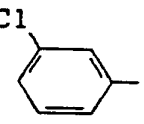
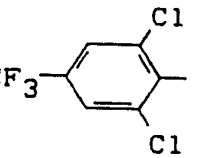
Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-59)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$		233
(VI-60)	CH_3		168-173
(VI-61)	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		135-137
(VI-62)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$		143
(VI-63)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$		113
(VI-64)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$		112
(VI-65)	CH_3		141-142
(VI-66)	$n\text{-C}_3\text{H}_7$		83-85

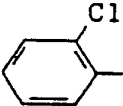
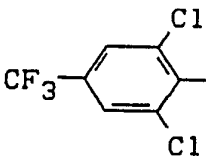
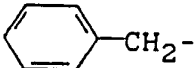
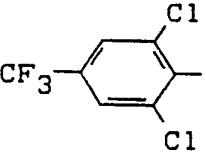
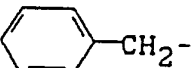
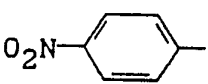
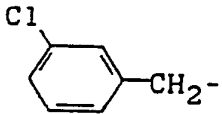
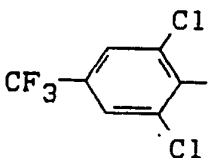
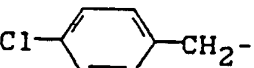
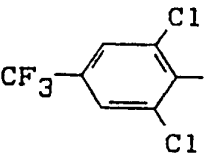
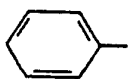
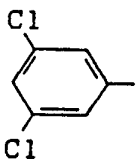
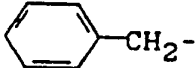
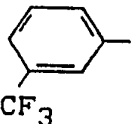
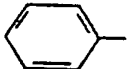
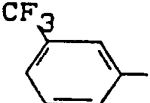
Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-67)	CH ₃		96-97
(VI-68)	n-C ₃ H ₇		87-88
(VI-69)	Cl-  -S-CH ₂ -		105-107
(VI-70)	Cl-  -S-CH ₂ -		108-111
(VI-71)	(CH ₃) ₃ C-CH ₂		146-147
(VI-72)	Cl-  -CH ₂ -		119
(VI-73)	 -CH ₂ -		134
(VI-74)			169-170
(VI-75)			111

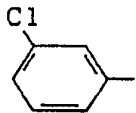
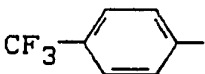
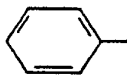
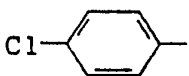
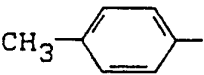
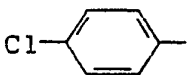
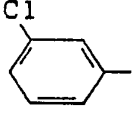
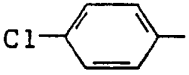
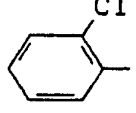
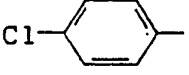
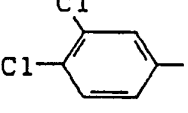
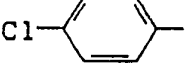
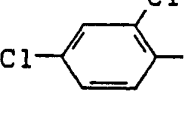
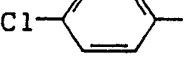
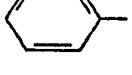
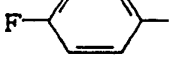
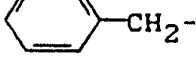
Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-76)			151-152
(VI-77)			210-211
(VI-78)			165-166
(VI-79)			186-187
(VI-80)			184-185
(VI-81)			177-178
(VI-82)			160-161

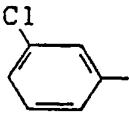
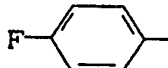
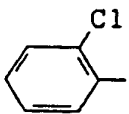
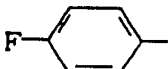
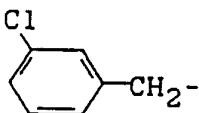
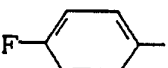
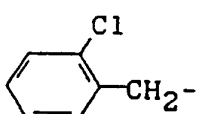
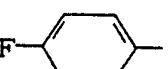
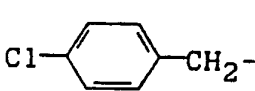
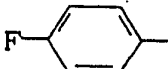
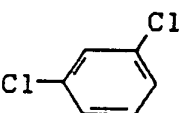
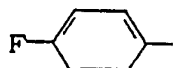
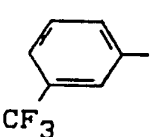
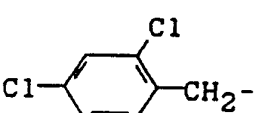
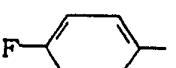
Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-83)			178-179
(VI-84)			185
(VI-85)			121
(VI-86)			149-150
(VI-87)			177
(VI-88)			155-157
(VI-89)			107
(VI-90)			112-113

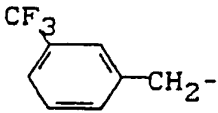
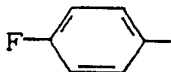
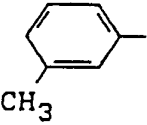
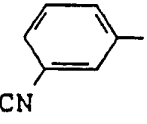
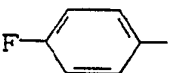
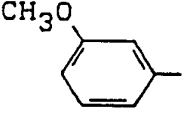
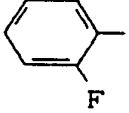
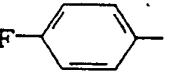
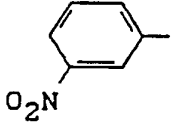
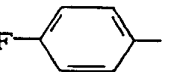
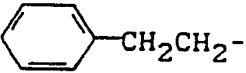
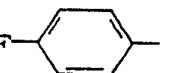
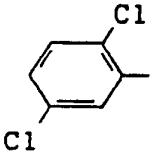
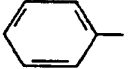
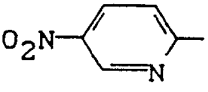
Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-91)			127-128
(VI-92)			156-157
(VI-93)			159-160
(VI-94)			122-123
(VI-95)			137-138
(VI-96)			181-182
(VI-97)			175-176
(VI-98)			156-157
(VI-99)			148-149

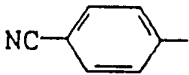
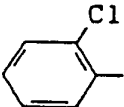
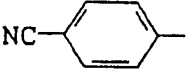
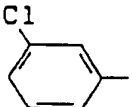
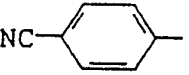
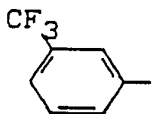
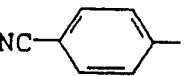
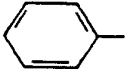
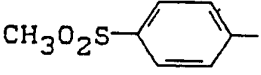
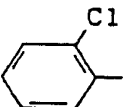
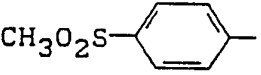
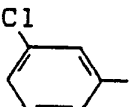
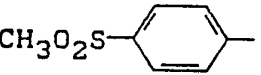
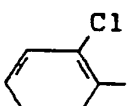
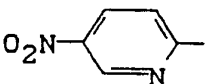
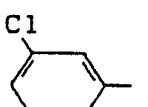
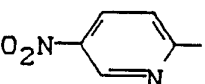
Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-100)			112
(VI-101)			135-137
(VI-102)			101
(VI-103)			101
(VI-104)			105
(VI-105)			159
(VI-106)			83
(VI-107)			138

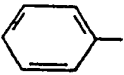
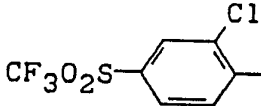
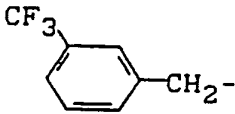
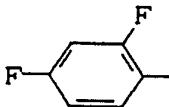
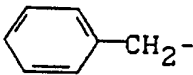
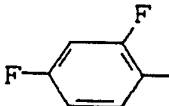
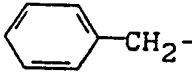
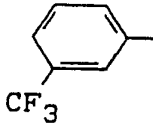
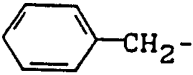
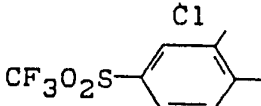
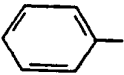
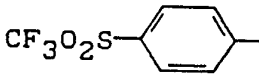
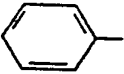
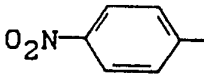
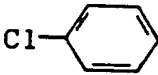
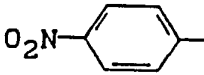
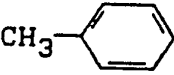
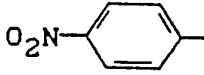
— Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-108)			93-94
(VI-109)			127
(VI-110)			127
(VI-111)			163-166
(VI-112)			111-112
(VI-113)			144-145
(VI-114)			130
(VI-115)			147
(VI-116)			220-225

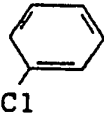
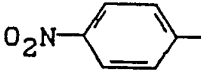
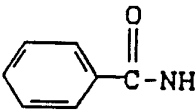
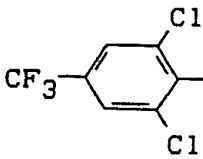
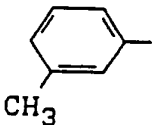
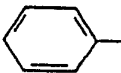
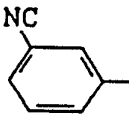
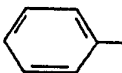
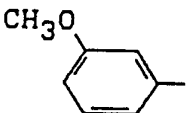
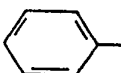
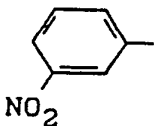
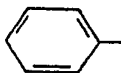
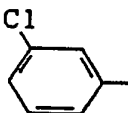
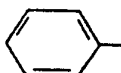
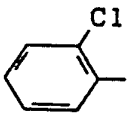
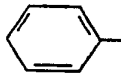
Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-117)			178
(VI-118)			178
(VI-119)			205
(VI-120)			184
(VI-121)			188
(VI-122)			181
(VI-123)			202
(VI-124)			165
(VI-125)			189

Quadro 10 (Cont.)

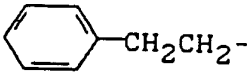
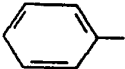
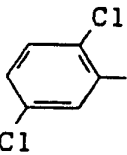
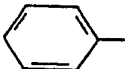
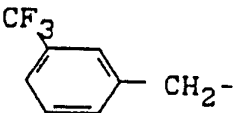
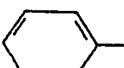
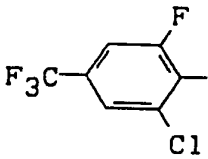
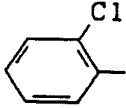
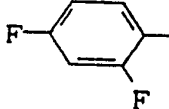
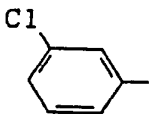
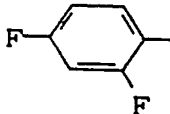
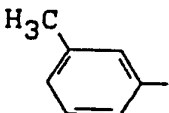
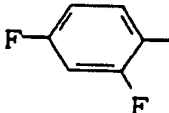
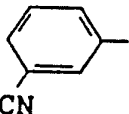
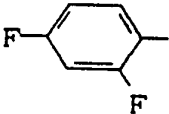
Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-126)			155-157
(VI-127)			135
(VI-128)			115
(VI-129)			107
(VI-130)			74
(VI-131)			132
(VI-132)			204-205
(VI-133)			203-204
(VI-134)			196-197

Quadro 10 (Cont.)

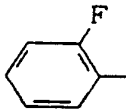
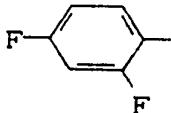
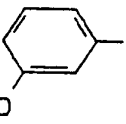
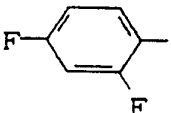
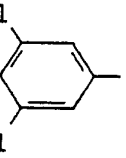
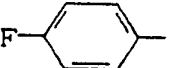
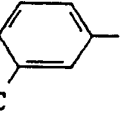
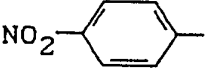
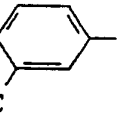
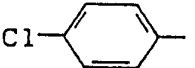
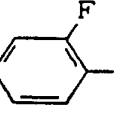
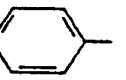
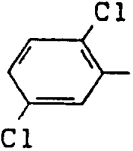
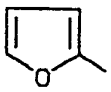
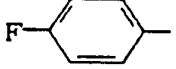
Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-135)			183-184
(VI-136)			288
(VI-137)			114
(VI-138)			173-174
(VI-139)			113
(VI-140)			164
(VI-141)			94-96
(VI-142)			133-134

V. F. F. F.

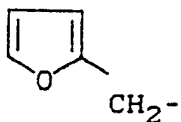
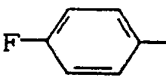
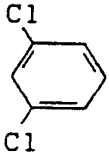
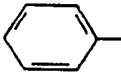
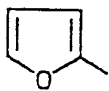
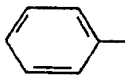
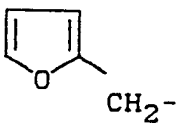
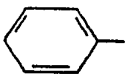
Quadro 10 (Cont.)

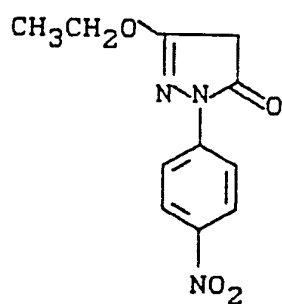
Ex. No	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-143)			125
(VI-144)			179
(VI-145)			135
(VI-146)	CH ₃		
(VI-147)			80
(VI-148)			132
(VI-149)			78
(VI-150)			128

Quadro 10 (Cont.)

Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-151)			133
(VI-152)			112
(VI-153)			141-142
(VI-154)			233
(VI-155)			116
(VI-156)			196
(VI-157)			162
(VI-158)			124

— Quadro 10 (Cont.)

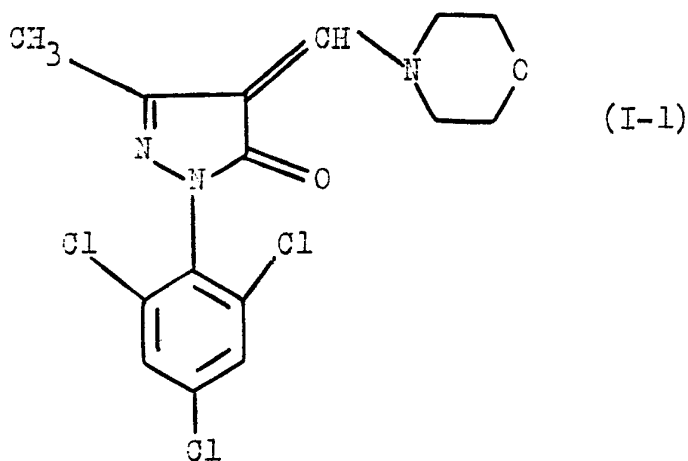
Ex. Nº	R ¹	Ar ¹	Ponto de fusão (°C)
(VI-159)			116
(VI-160)			143-144
(VI-161)			165
(VI-162)			93-94



Processo 4

9,3 g (0,06 moles) de 4-nitrofenilhidrazina e 11,4 g (0,06 mole) de β, β -dietoxiacrilato de etilo são aquecidos sob refluxo durante 30 min. em 50 ml de etanol absoluto. Depois da adição de 1,4 g (0,06 mole) de sódio em 40 ml de etanol absoluto aquece-se durante mais 20 min. sob refluxo, arrefece-se a mistura reactiva e acidifica-se esta com ácido acético diluído. Seguidamente o sólido é isolado por filtração, lavado com água e seco (ver Patente americana ... 2 439 098).

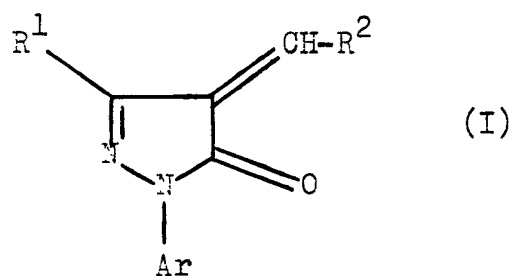
Obtêm-se 11,0 g (73,6 % do rendimento teórico) de 3-etoxi-1-(4-nitrofenil)-pirazolino-5-ona de pf. 143°C.

Exemplo 6

2,4 g (0,0079 mole) de 1-(2,4,6-triclorofenil)-4-formil-3-metil-pirazolino-5-ona são dissolvidos em 100 ml de dioxano e adicionados a 0,7 g (0,0079 mole) de morfolina. O preparado é aquecido a 100°C durante 1 hora, seguidamente o dissolvente é eliminado e o resíduo é triturado com éter de petróleo. O produto é isolado por filtração e seco.

Obtêm-se 2,71 g (91,8 % do rendimento teórico) de 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-metil-4-morfolinil-metilideno-pirazolino-5-ona de pf. 211-212°C.

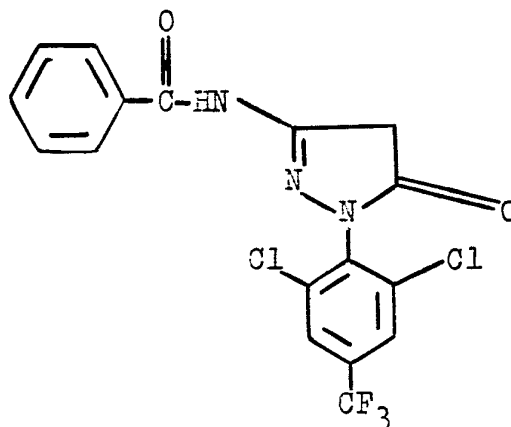
Analogamente ao exemplo de preparação 5 = composto (I-1) pode ser obtido o seguinte composto de fórmula (I):



Quadro 12

Ex. Nº.	R ¹	R ²	Ar	Ponto de fusão (°C)
(I-2)	CH ₃			199

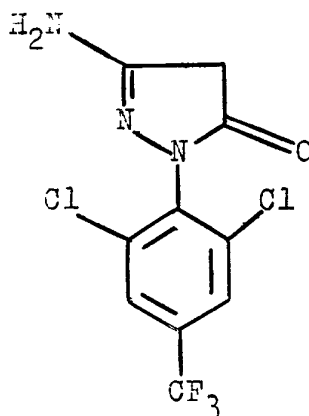
Exemplo VI-136



10 g (0,032 mole) de 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenil)-3-amino-pirazolino-5-ona são tomados em 100 ml de dioxano e depois da adição de 4,5 g (0,032 mole) de cloreto de benzoilo aquece-se ao refluxo durante 5 h. Em seguida concentra-se a mistura reactiva e tritura-se a mesma com água. O sólido é isolado por filtração, lavado várias vezes com água e seco ao ar.

Obtêm-se 5,2 g (=39,1 % do rendimento teórico) de 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenil)-3-benzoilamino-pirazolino-5-ona de pf. 288°C.

Exemplo XVIII-1

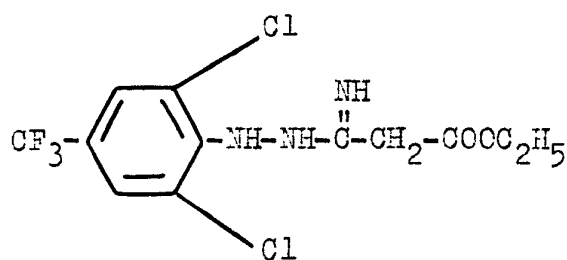


2,7 g (0,067 moles) de sódio são dissolvidos em 50 ml de etanol e seguidamente adicionam-se-lhes 24 g (0,068 mole) de β -(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenilhidrazino- β -imino-propionato de etilo. Aquece-se 1 hora sob refluxo e em seguida concentra-se a mistura reactiva em vácuo. Depois de tomar com água e extrair 2 vezes com éter a fase aquosa é acidificada com ácido clorídrico diluído.

O sólido que precipita é isolado por filtração e seco.

Obtêm-se 9,6 g (45,9 % do rendimento teórico) de 1-(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenil)-3-amino-pirazolino-5-ona de pf. 206-207°C

Exemplo XVII-1

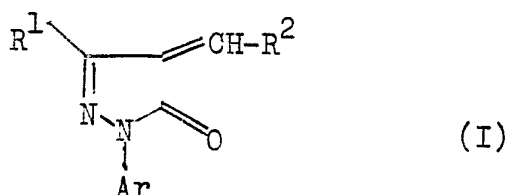


73,5 g (0,3 mole) de 2,6-dicloro-4-trifluormetil-fenil-hidrazina e 47,7 g (0,3 mole) de β -imino- β -etoxi-propionato de etilo são aquecidos sob refluxo durante 1 h em 300 ml de tolueno. Depois do arrefecimento adiciona-se éter de petróleo à mistura reactiva e filtra-se para separação do sólido precipitado.

Obtêm-se 60,3 g (56,2 % do rendimento teórico) de β -(2,6-dicloro-4-trifluormetilfenilhidrazino)- β -imino-propionato de etilo.

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação de uma composição herbicida e/ou fungicida com base em derivados de pirazolino-5-ona substituídos, caracterizado pelo facto de se misturarem derivados de pirazolino-5-ona substituídos da fórmula (I)



em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, alcenilo ou alcinilo, cada um eventualmente substituído, halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfonilalquilo, alcoxicarbonilalquilo, dialcoxi(tio)fosforilalquilo, ou os radicais arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo, cada um eventualmente substituído, ou um heterociclo eventualmente substituído ou um grupo heterociclicialquilo, ou um dos grupos $-NH-COR^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$, em que

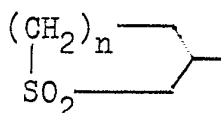
R^{10} e R^{11} , cada um independentemente do outro, representam alquilo ou arilo,

R^2 representa um dos grupos $-NHR^3$, $-NR^4R^5$ ou $-NHOR^6$, em que

R^3 representa hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, alcenilo, halogenoalcenilo, alcoxialquilo, aralquilo eventualmente substituído ou arilo eventualmente substituído,

R^4 representa alquilo,

- R^5 representa alquilo ou
- R^4 e R^5 conjuntamente com o átomo de azoto ao qual estão ligados representam um anel heterocíclico que pode conter outros heteroátomos,
- R^6 representa hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, alcenilo, halogenoalcenilo ou aralquilo eventualmente substituído e
- Ar representa arilo eventualmente substituído, um heterociclo eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado com um anel, ou o grupo



em que

n representa os números 1 ou 2, e os seus sais, com excepção dos compostos 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-piperidino-metileno-pirazolino-5-ona, 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-morfolino-metileno-pirazolino-5-ona, 1-(4-clorofenil)-4-(fluorfenilamino)-metileno-7-3-metil-pirazolino-5-ona e 1-(4-clorofenil)-3-metil-4-aminometileno-pirazolino-5-ona, nomeadamente derivados de pirazolino-5-ona substituídos da fórmula (I) em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, cicloalquilo com 3 a 7 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogeneo iguais ou diferentes, alcenilo ou alcinilo possuindo cada um 2 a 6 átomos de carbono, cada um eventualmente substituído, em que como substituintes fenilo não substituído ou fenilo monossustituído, dissustituído ou trissustituído por substituintes iguais ou diferentes, que pode ser os substituintes de arilo indicados

para Ar; R^1 representa ainda halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, alcoxi com 1 a 8 átomos de carbono, alcoxialquilo com respectivamente 1 a 8 átomos de carbono em cada uma das partes alquilo individuais, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo ou alquilsulfinilalquilo possuindo cada um 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo individuais, alcoxicarbonilalquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo e 1 a 4 átomos de carbono na parte alcoxi, um heterociclo pentagonal ou hexagonal, eventualmente substituído por flúor, cloro, metilo e/ou etilo, especialmente, furanilo ou tienilo; furanilmetilo, tienilmetilo ou

R^1 representa ainda arilo, arilalquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo, possuindo cada um respectivamente 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo eventualmente 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo, cada um eventualmente substituído na parte arilo uma até cinco vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes do arilo os substituintes de arilo indicados para Ar; R^1 representa também os grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$, em que R^{10} e R^{11} , cada um independentemente do outro, representam alquilo com 1 a 4 átomos de carbono ou fenilo,

R^2 representa os grupos $-NHR^3$, $-NHR^4R^5$ ou $-NHR^6$, em que

R^3 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 6 átomos de carbono e 1 a 12 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 12 átomos de carbono, halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, alcoxialquilo tendo respectivamente 1 a 8 átomos de carbono nas partes alquilo ou alcóxi; representa aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo que pode ser de cadeia linear ou ramificada e com 6 a 10 átomos de carbono na parte

arilo, eventualmente monossustituído ou polissustituído por substituintes iguais ou diferentes; arilo com 6 a 10 átomos de carbono eventualmente substituído uma até cinco vezes por substituintes iguais ou diferentes, em que como substituintes de arilo interessam em cada caso halogéneo, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono e dialquilamino tendo em cada caso 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono e halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono,

R^4 representa alquilo com 1 a 6 átomos de carbono,

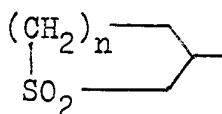
R^5 representa alquilo com 1 a 6 átomos de carbono, ou

R^4 e R^5 conjuntamente com o átomo de azoto ao qual estão ligados formam um anel heterocíclico pentagonal ou hexagonal que pode conter como outros heteroátomos enxofre, oxigénio e/ou azoto,

R^6 representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 6 átomos de carbono e 1 a 12 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 12 átomos de carbono halogenoalcenilo com 2 a 6 átomos de carbono e 1 a 10 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo e 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo eventualmente monossustituído ou polissustituído por substituintes iguais ou diferentes, em que como substituintes de arilo interessam halogéneo, alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono e nitro, e

Ar representa arilo com 6 a 10 átomos de carbono, eventualmente monossustituído ou polissustituído por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de arilo halogéneo, nitro, ciano, carboxilo alcoxicarbonilo com 1 a 4 átomos de carbono, alquilo com 1 a 4 átomos de

carbono, alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono, alquiltio com 1 a 4 átomos de carbono, alciniloxi, com 3 a 6 átomos de carbono, halogenoalquilo com 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalcoxi com 1 a 4 átomos de carbono ou halogenoalquiltio com 1 a 4 átomos de carbono e possuindo cada um 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, fenilo, alquilsulfonilo com 1 a 4 átomos de carbono e halogenoalquilsulfonilo com 1 a 4 átomos de carbono tendo cada um 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, e dialquilamino com 1 a 4 átomos de carbono em cada parte alquilo, um heterociclo aromático hexagonal eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado com um anel, contendo o heterociclo pelo menos um átomo de azoto e citando-se como substituintes os substituintes do grupo arilo indicados anteriormente para Ar, ou o grupo da fórmula



em que

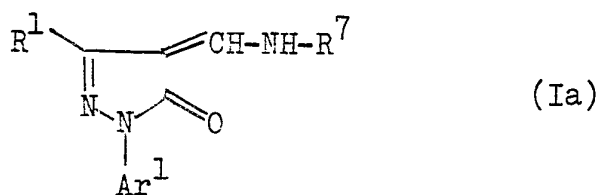
n representa os números 1 ou 2, e os seus sais, excepto os compostos já indicados para a fórmula (I), com água e/ou dissolventes que contêm uma substância tensioactiva ou com diluentes sólidos que eventualmente contêm uma substância tensioactiva, empregando-se 0,1 a 95 partes em peso da substância activa para 99,9 a 5 partes em peso de substâncias auxiliares.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem, como dissolventes, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos clorados, hidrocarbonetos alifáticos clorados, hidrocarbonetos alifáticos, álcoois e seus ésteres e

éteres, cetonas, dissolventes fortemente polares e água;
 como diluentes ou portadores gasosos liquefeitos, agentes
 de arrastamento de aerossóis;
 como substâncias veiculares sólidas, produtos minerais na-
 turais e sintéticos pulverizados e produtos minerais e orgâ-
 nicos naturais e sintéticos granulados;
 como substâncias tensio-activas, agentes emulsionantes aniô-
 nicos e não iónicos;
 como agentes dispersantes, lenhina, lixívias sulfíticas e
 metilcelulose; e
 como agentes espessantes carboximetil-celulose ou polímeros
 naturais e sintéticos em pó, grãos ou massa gomosa.

3ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1
 e 2, caracterizado pelo facto de se poderem empregar coran-
 tes e oligoelementos nutritivos.

4ª. - Processo para a preparação de novos deriva-
 dos de pirazolino-5-ona substituídos de fórmula (Ia)



em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, halogenoal-
 quilo, alcenilo ou alcinilo, cada um eventualmente substituí-
 do interessando como substituintes fenilo não substituído ou
 fenilo monossustituído, dissustituído ou trissustituído
 por substituintes iguais ou diferentes e em que como substi-
 tuíntes se podem mencionar os substituintes de arilo indica-

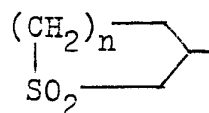
dos para Ar; R^1 representa ainda halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfinilalquilo, alcoxicarbonilalquilo ou dialcoxi-(tio)fosforilalquilo, ou arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo cada um eventualmente substituído ou um heterociclo eventualmente substituído ou heterociclilalquilo, ou um dos grupos $-NH-CO-R^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$,

em que

R^{10} e R^{11} , cada um independentemente do outro, representa alquilo ou arilo,

R^7 representa alquilo, halogenoalquilo, alcenilo, halogenoalcenilo, alcoxialquilo, aralquilo eventualmente substituído ou arilo eventualmente substituído, e

Ar^1 representa arilo substituído, um heterociclo eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado com um anel, ou o grupo



em que

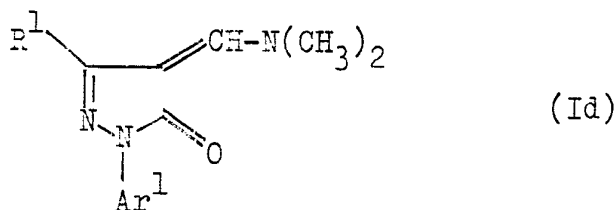
n representa um dos números 1 ou 2, e dos seus sais com excepção de 1-(4-bromofenil)-3-metil-4-metilamino-metilideno-pirazolino-5-ona e de 1-(4-clorofenil)-4-[4-fluorfenilamino)-metileno]-3-metil-pirazolino-5-ona, caracterizado pelo facto de se fazer reagir uma amina da fórmula (II)



em que

R^7 tem o significado acima indicado,

α) ou com um dos derivados de 4-(dimetilamino-metilideno)-pirazolino-5-ona da fórmula (Id)

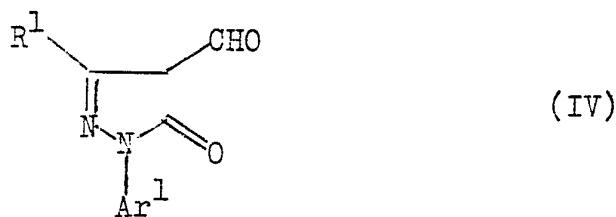


na qual

R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima, eventualmente em presença de diluentes,

ou

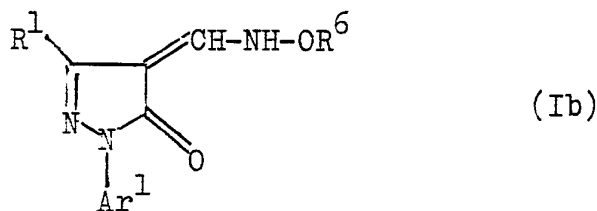
3) com um derivado de 4-formil-pirazolino-5-ona de fórmula (IV)



em que

R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima, eventualmente em presença de diluentes.

5ª. - Processo para a preparação de novos derivados de pirazolino-5-ona substituídos de fórmula (Ib)



em que

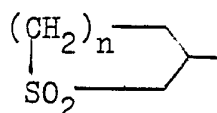
R^1 representa hidrogênio, alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, alcenilo ou alcinilo, cada um eventualmente substituído halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltio-

alquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfinilalquilo, alcóxicarbonilalquilo, dialcoxi(tio)fosforilalquilo, ou representa arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo, cada um eventualmente substituído, ou um heterociclo eventualmente substituído ou um grupo heterociclicialquilo, ou um dos grupos -NH-COR^{10} ou -CO-O-R^{11} em que

R^{10} e R^{11} , cada um independentemente um do outro, representam alquilo ou arilo,

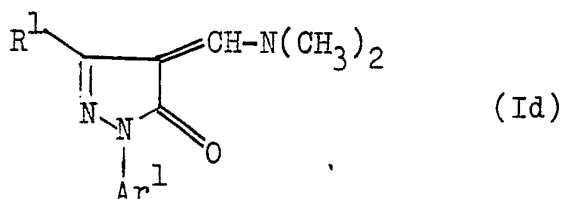
R^6 representa hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, alcenilo, halogenoalcenilo ou aralquilo eventualmente substituído e

Ar^1 representa arilo substituído, um heterociclo eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado com um anel, ou o grupo



em que

n representa um dos números 1 ou 2, e dos seus sais, caracterizado pelo facto de se fazer reagir um derivado de 4-(dimetilamino-metilideno)-pirazolino-5-ona de acordo com a invenção, da fórmula (Id)



em que

R^1 e Ar^1 têm os significados indicados acima,

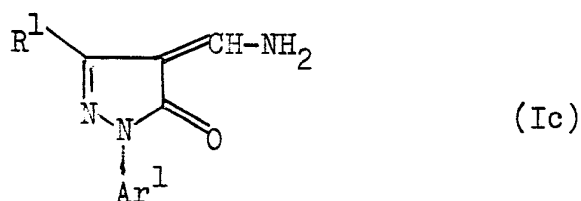
com uma hidroxilamina ou o correspondente cloridrato da fórmula (V)



em que

R^6 tem o significado indicado acima, eventualmente em presença de diluentes.

6ª. - Processo para a preparação de novos derivados de pirazolino-5-ona substituídos da fórmula (Ic)

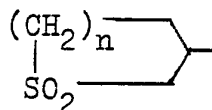


em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, alcenilo ou alcinilo, cada um eventualmente substituído halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfinilalquilo, alcóxicarbonilalquilo, dialcoxi(tio)fosforilalquilo, ou representa arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo, cada um eventualmente substituído, ou um heterociclo eventualmente substituído ou um grupo heterociclilalquilo, ou um dos grupos $-NH-CO-R^{10}$, ou $CO-O-R^{11}$ em que

R^{10} e R^{11} , cada um independentemente do outro, representam alquilo ou arilo,

Ar^1 representa arilo substituído, um heterociclo eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado com um anel, ou o grupo

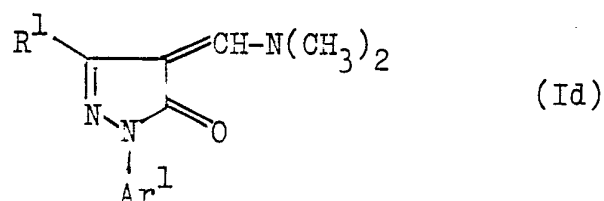


em que

n representa os números 1 ou 2, e dos seus sais, com excepção

dos compostos 4-aminometileno-1-(2-etil)-fenil)-3-metil-pirazolino-5-ona e 4-aminometileno-1-(4-clorofenil)-3-metil-pirazolino-5-ona, caracterizado pelo facto de se fazer reagir

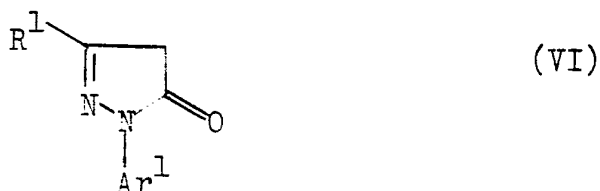
X) um novo derivado de 4-(dimetilaminometilideno)-pirazolino-5-ona de acordo com a invenção, da fórmula (Id)



em que

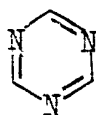
R¹ e Ar¹ têm os significados indicados acima, com amoníaco, eventualmente em presença de diluentes, ou

3) uma pirazolino-5-ona da fórmula (VI)



em que

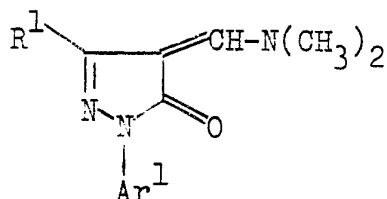
R¹ e Ar¹ têm os significados acima indicados, com 1,3,5-triazina de fórmula (VII)



(VII)

eventualmente em presença de diluentes.

7ª. - Processo para a preparação de novos derivados de pirazolino-5-ona substituídos da fórmula geral (Id)



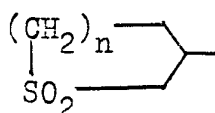
(Id)

em que

R^1 representa hidrogénio, alquilo, cicloalquilo, halogenoalquilo, alcenilo ou alcinilo, cada um eventualmente substituído por halogenoalcenilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquiltioalquilo, alquilsulfonilalquilo, alquilsulfinilalquilo, alcoxicarbonilalquilo, dialcoxi(tio)fosforilalquilo, ou arilo, aralquilo, ariloxialquilo ou ariltioalquilo, cada um eventualmente substituído, ou um heterociclo eventualmente substituído ou um grupo heterociclicialquilo, ou um dos grupos $-NH-COR^{10}$ ou $-CO-O-R^{11}$ em que

R^{10} e R^{11} , cada um independentemente do outro, representam alquilo ou arilo, e

Ar^1 representa arilo substituído, um heterociclo eventualmente substituído e/ou eventualmente condensado com um anel, ou o grupo

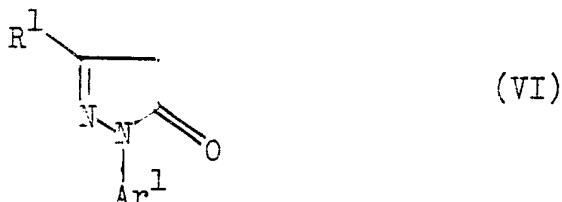


em que

n representa um dos números 1 ou 2, e dos seus sais, com excepção dos compostos 1-(4-nitrofenil)-3-metil-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona, 1-(4-clorofenil)-3-(2-nitrofenil)-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona e 1-(3-trifluormetilfenil)-3-fenil-4-N,N-dimetilaminoetilideno-pirazolino-5-ona,

caracterizado pelo facto de se fazer reagir um derivado de

pirazolino-5-ona de fórmula (VI)

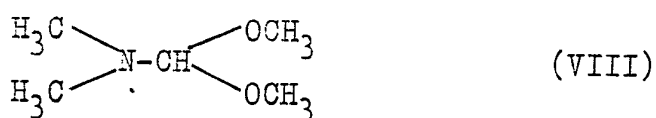


em que

R¹ e Ar¹ têm os significados indicados acima,

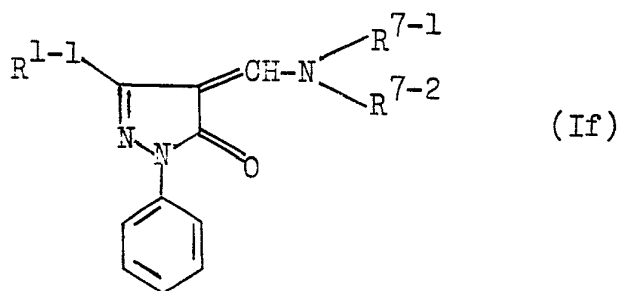
a) com dimetilformamida, eventualmente na presença de diluentes, a temperaturas desde 10°C até 150°C, ou

b) com N,N-dimetilformamidometilacetal da fórmula (VIII)



eventualmente na presença de diluentes, a temperaturas compreendidas entre 10 e 150°C.

8ª. - Processo para a preparação de novos derivados de pirazolino-5-ona substituídas de fórmula (If)



em que

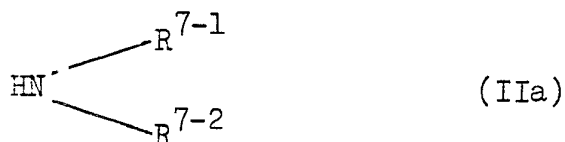
R¹-l representa alcoxi, dialcoxi(tio)fosforil-alquilo, alce-nilo eventualmente substituído, arilo substituído, aralquilo eventualmente substituído, furanilalquilo ou tienilalquilo

—

R^{10} representa alquilo ou fenilo,

R⁷⁻¹ representa hidrogénio, alquilo, halogenoalquilo, alce-
nilo, halogenoalcenilo, alcoxialquilo, aralquilo eventual-
mente substituído ou arilo eventualmente substituído, e

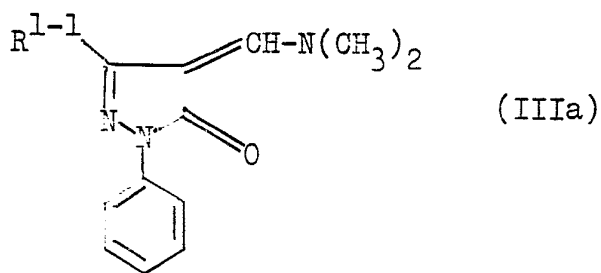
R⁷⁻² representa hidrogénio ou metilo, com excepção do composto 1-fenil-3-(4-metoxi-fenil)-4-N,N-dimetilamino-metilideno-pirazolino-5-ona, caracterizado pelo facto de se fazer reagir uma amina da fórmula (IIa)



em que

R^{7-1} e R^{7-2} têm os significados indicados acima,

α) com um derivado de pirazolino-5-ona da fórmula (IIIa)

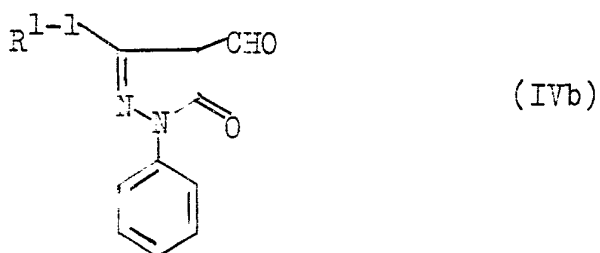


em que

R^{1-1} tem o significado acima indicado,

eventualmente em presença de diluentes, ou

F) com um derivado de 4-formil-pirazolino-5-ona de fórmula (IVb)



em que

R^{1-l} tem o significado indicado acima, eventualmente em presença de diluentes.

9ª. - Processo para a preparação de novos derivados de pirazolino-5-ona das fórmulas (Ia), (Ib), (Ic) e (Id) de acordo com as reivindicações 4, 5, 6 e 7, caracterizado pelo facto de se efectuar nas seguintes condições:

a) como diluentes se empregarem de preferência metanol, etanol, metoxietanol, propanol, t-butanol, pentano, hexano, heptano, ciclohexano, éter de petróleo, benzina, ligroina, benzeno, tolueno, xileno, cloreto de metileno, cloreto de etilo, clorofórmio, tetracloreto de carbono, clorobenzeno, o-diclorobenzeno, éter dietílico, éter dibutílico, éter glicoldimetílico, éter diglicoldimetílico, tetra-hidrofurano, dioxano, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutilcetona, acetato de metilo, acetato de etilo, acetonitrilo, propionitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-pirrolidona, sulfóxido de dimetilo, tetrametilenossulfona e triamida do ácido hexametilfosfórico, ou água ou sistemas bifásicos aquoso-orgânicos como diclorometano-água ou tolueno-água,

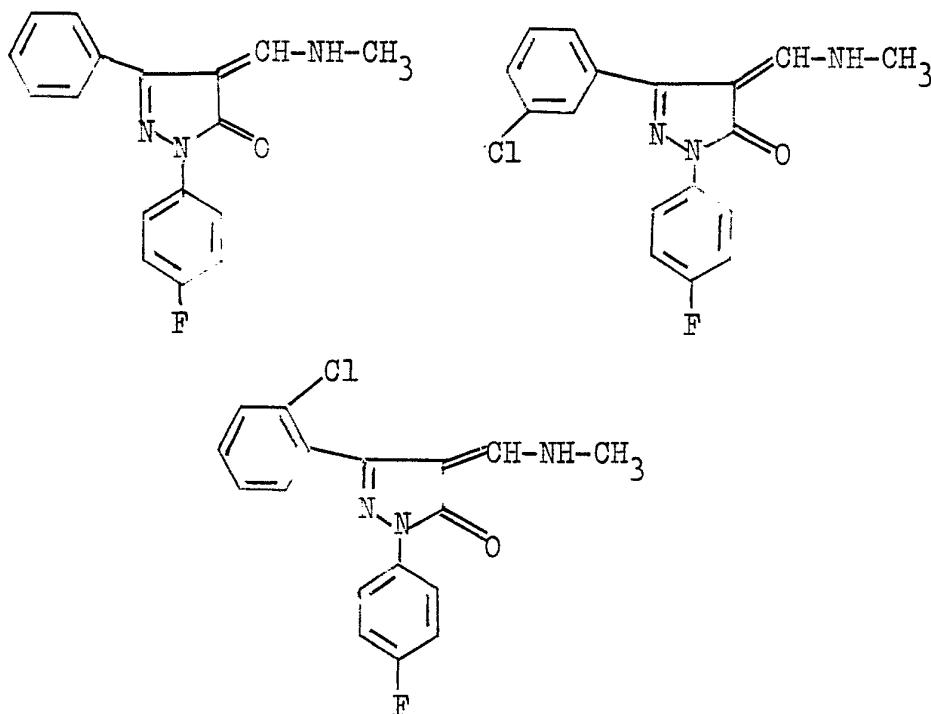
b) trabalhar-se em geral a temperaturas compreendidas entre 0 e 180°C, de preferência, a temperaturas entre 10 e 150°C,

c) trabalhar-se em geral à pressão atmosférica, podendo, no entanto, também utilizar-se pressões superiores

ou inferiores à pressão normal, e

d) utilizar-se em geral quantidades aproximadamente equimoleculares dos reagentes, sendo no entanto possível também utilizar um grande excesso dum deles.

10ª. - Processo de acordo com as reivindicações 4 a 9, caracterizado pelo facto de, como produto final, se obter um dos derivados de pirazolino-5-ona substituídos das fórmulas



11ª. - Processo para a preparação de sais de adição de ácido dos compostos de fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e (Id), de acordo com as reivindicações 5, 6, 7, 8 e 9, caracterizado pelo facto de compreender a dissolução do respectivo composto num dissolvente inerte apropriado a adição dum ácido inorgânico ou orgânico apropriado, nomeadamente, ácido clorídrico, ácido bromídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido maleico, ácido succini-

co, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido láctico, ácido p-toluenosulfónico ou ácido 1,5-naftalenodissulfónico à solução; e a separação por filtração e a lavagem dos cristais de sal assim obtido.

12ª. - Processo para a preparação de sais de adição de base dos compostos de fórmulas (Ia), (Ib), (Ic) e (Id), de acordo com as reivindicações 5, 6, 7, 8 e 9, caracterizado pelo facto de compreender a dissolução do respectivo composto num dissolvente apropriado; a adição duma base orgânica ou inorgânica apropriada nomeadamente de metilamina, dimetilamina, ciclopentilamina, ciclorexilamina, piperidina, pirrolidona, pirezol, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio à solução; e a separação por filtração e a lavagem dos cristais de sal assim obtidos.

13ª. - Processo para combater fungos através da actuação sobre os fungos ou os seus habitats de uma composição fungicida, caracterizado pelo facto de o combate ser efectuado com uma composição fungicida que contém uma substância activa da fórmula (I) de acordo com a reivindicação 1, empregada em quantidades ou concentrações compreendidas de preferência

a) no tratamento de partes de plantas, entre 0,001 e 0,5 % em peso;

b) no tratamento de sementes, entre 0,01 e 10 gramas por kg de sementes; e

c) no tratamento do solo, entre 0,001 e 0,02 % em peso no local de aplicação em mistura com diluentes e/ou agentes tensioactivos.

Lisboa, 9 de Dezembro de 1987

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Américo da Silva Carvalho

Agente Oficial da Propriedade Industrial
Rua Castilho, 201-3.º Esq.
Telef. 65 13 39 - 1000 LISBOA