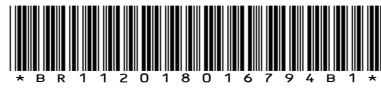




República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112018016794-0 B1



(22) Data do Depósito: 16/02/2017

(45) Data de Concessão: 19/07/2022

(54) Título: COMPOSTOS DERIVADOS DE PIRAZOL ATIVOS EM TERMOS PESTICIDAS, COMPOSIÇÃO PESTICIDA, MÉTODO PARA CONTROLE DE PRAGAS, MÉTODO PARA A PROTEÇÃO DE MATERIAL DE PROPAGAÇÃO VEGETAL DO ATAQUE POR PRAGAS E MATERIAL DE PROPAGAÇÃO VEGETAL

(51) Int.Cl.: C07D 401/14; C07D 403/04; A01N 43/56; A01N 43/647.

(30) Prioridade Unionista: 18/02/2016 EP 16156360.6.

(73) Titular(es): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.

(72) Inventor(es): ANDRÉ JEANGUENAT; THOMAS PITTERNA; MYRIEM EL QACEMI; ANDRÉ STOLLER; RÉGIS JEAN GEORGES MONDIERE; AURELIEN BIGOT; ANDREW EDMUNDS; DENIS GRIBKOV.

(86) Pedido PCT: PCT EP2017053488 de 16/02/2017

(87) Publicação PCT: WO 2017/140771 de 24/08/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/08/2018

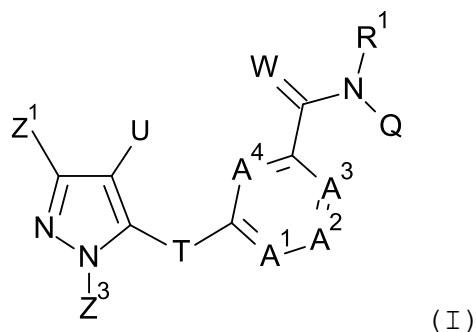
(57) Resumo: Compostos da fórmula (I), como definida aqui, com processos para a preparação dos mesmos, com composições pesticidas, em particular inseticidas, acaricidas, moluscicidas e nematicidas, compreendendo os mesmos e com métodos de uso dos mesmos para combater e controlar pragas tais como pragas de insetos, ácaros, moluscos e nematódeos.

**"COMPOSTOS DERIVADOS DE PIRAZOL ATIVOS EM TERMOS
PESTICIDAS, COMPOSIÇÃO PESTICIDA, MÉTODO PARA CONTROLE DE
PRAGAS, MÉTODO PARA A PROTEÇÃO DE MATERIAL DE PROPAGAÇÃO
VEGETAL DO ATAQUE POR PRAGAS E MATERIAL DE PROPAGAÇÃO
VEGETAL"**

[001] A presente invenção se relaciona com derivados de pirazol, com processos para preparação dos mesmos, com intermediários para preparação dos mesmos, com composições pesticidas, em particular inseticidas, acaricidas, moluscicidas e nematicidas, compreendendo esses derivados e com métodos de uso dos mesmos para combater e controlar pragas tais como pragas de insetos, ácaros, moluscos e nematódeos.

[002] Foi agora, surpreendentemente, descoberto que certos derivados de pirazol têm propriedades inseticidas altamente potentes. Outros compostos em esta área são conhecidos a partir de WO2014/122083, WO2012/107434, WO2015/067646, WO2015/067647, WO2015/067648, WO2015/150442, WO2015/193218 e WO2010/051926.

[003] Assim, como modalidade 1, a presente invenção se relaciona com um composto da fórmula (I),



em que

R^1 é selecionado de H, alquila- C_1-C_6 , alquenila C_2-C_6 , alquinila C_2-C_6 , cicloalquila C_3-C_7 , cicloalquila C_3-C_7 -alquila- C_1-C_3 , alquilcarbonila- C_1-C_6 , alcoxcarbonila- C_1-C_6 , arilalquila- (C_0-C_3) e heteroarilalquila- (C_0-C_3) , em que cada uma de alquila- C_1-C_6 , alquenila C_3-C_6 , alquinila C_3-C_6 , cicloalquila C_3-C_7 , cicloalquila C_3-C_7 -alquila C_1-C_3 , alquilcarbonila- C_1-C_6 , alcoxcarbonila- C_1-C_6 , arilalquila- (C_0-C_3) e heteroarilalquila- (C_0-C_3) não é substituído ou é substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, ciano, alcóxi- C_1-C_6 e alcoxcarbonila- C_1-C_6 ;

Q é selecionado de H, hidróxi, $HC(=O)-$, alquila- C_1-C_6 , alcóxi- C_1-C_6 , alquenila C_2-C_6 , alquinila C_2-C_6 , cicloalquila C_3-C_7 , heterocicloalquila C_3-C_7 , cicloalquila C_3-C_7 -alquila- C_1-C_3 , alquila- C_1-C_3 -cicloalquila C_3-C_7 , arilalquila- (C_0-C_3) , heteroarilalquila- (C_0-C_3) , N -alquilamino- C_1-C_6 , N -alquilcarbonilamino- C_1-C_6 e N,N -di(alquila- C_1-C_6)amino, em que cada um de alquila- C_1-C_6 , alcóxi- C_1-C_6 , alquenila C_3-C_6 , alquinila C_3-C_6 , cicloalquila C_3-C_7 , heterocicloalquila C_3-C_7 , cicloalquila C_3-C_7 -alquila- C_1-C_3 , alquila- C_1-C_3 -cicloalquila C_3-C_7 , arilalquila- (C_0-C_3) , heteroarilalquila- (C_0-C_3) , N -alquilamino- C_1-C_6 , N -alquilcarbonilamino- C_1-C_6 e N,N -di(alquila- C_1-C_6)amino não é substituído ou é substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, hidroxila, nitro, amino, ciano, alcóxi- C_1-C_6 , alcoxcarbonila- C_1-C_6 , hidroxcarbonila, alquilcarbamoila- C_1-C_6 , cicloalquilcarbamoila- C_3-C_6 e fenila;

W é O ou S;

A¹ é CR² ou N;

A² é CR³ ou N;

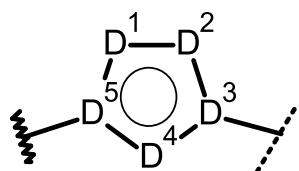
A³ é CR⁴ ou N;

A⁴ é CR⁵ ou N;

contanto que não mais do que 3 de A¹, A², A³ e A⁴ sejam N;

R², R³, R⁴ e R⁵ são independentemente selecionados de H, halogênio, ciano, nitro, alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, N-alcóxi-C₁-C₆-imino-alquila-C₁-C₃, alquilsulfanila-C₁-C₆, alquilsulfinila-C₁-C₆, alquilsulfonila-C₁-C₆, N-alquilamino-C₁-C₆ e N,N-di-alquilamino-C₁-C₆, em que cada um de alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, N-alcóxi-C₁-C₆-imino-alquila-C₁-C₃, alquilsulfanila-C₁-C₆, alquilsulfinila-C₁-C₆, alquilsulfonila-C₁-C₆, N-alquilamino-C₁-C₆ e N,N-di-alquilamino-C₁-C₆ não ser substituído ou ser substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, hidróxi, nitro, amino, ciano, alcóxi-C₁-C₆, alcoxcarbonila-C₁-C₆, hidroxcarbonila, alquilcarbamoíla-C₁-C₆, cicloalquilcarbamoíla-C₃-C₆ e fenila;

T é uma heteroarila com 5 membros da fórmula



em que indica a ligação ao grupo pirazol;

D¹ é selecionado de CR^{6a}, N, NR^{6b}, O e S;

D² é selecionado de CR^{7a}, N, NR^{7b}, O e S;

D³ é C ou N;

D⁴ é selecionado de CR^{8a}, N, NR^{8b} e O;

D⁵ é C ou N;

contanto que, pelo menos, um de D¹, D², D³, D⁴ e D⁵ é selecionado de N, O e S, e que não mais do que um de D¹, D² e D⁴ é O ou S, e que pelo menos um de D³ e D⁵ é C;

R^{6a}, R^{7a} e R^{8a} são independentemente selecionados de H, halogênio, ciano, nitro, amino, alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, alquilcarbonila-C₁-C₆, alquilsulfanil-C₁-C₆, alquilsulfinila-C₁-C₆ e alquilsulfonila-C₁-C₆, em que cada um de alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, alquilcarbonila-C₁-C₆, alquilsulfanila-C₁-C₆, alquilsulfinila-C₁-C₆, alquilsulfonila-C₁-C₆ não está substituído ou está substituído por 1 a 5 halogênios;

R^{6b}, R^{7b} e R^{8b} são independentemente selecionados de H e alquila-C₁-C₆, em que cada uma de alquila-C₁-C₆ não está substituída ou está substituída por 1 a 5 halogênios;

Z¹ é selecionado de alquila-C₁-C₆, heterocicloalquila C₃-C₇, haloalquila-C₁-C₆, cicloalquila-C₃-C₆ e halocicloalquila-C₃-C₆, em que cada um de alquila-C₁-C₆, heterocicloalquila C₃-C₇, haloalquila-C₁-C₆, cicloalquila-C₃-C₆ e halocicloalquila-C₃-C₆ não é substituído ou é substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, hidróxi, nitro, amino, ciano, alcóxi-C₁-C₆, alcoxcarbonila-C₁-C₆, hidroxcarbonila, alquilcarbamoila-C₁-C₆, cicloalquilcarbamoila-C₃-C₆ e fenila;

U é selecionado de alcóxi-C₁-C₄, haloalcóxi-C₁-C₄, cicloalcóxi-C₃-C₅, halocicloalcóxi-C₃-C₅, cicloalquila-C₃-C₅, halocicloalquila-C₃-C₅, alquenila-C₂-C₄, haloalquenila-C₂-C₄,

alquinila-C₂-C₃, cicloalquila-S-C₃-C₅, halocicloalquila-S-C₃-C₅, cicloalquila-SO-C₃-C₅, halocicloalquila-SO-C₃-C₅, cicloalquila-SO₂-C₃-C₅-, halocicloalquila-SO₂-C₃-C₅, alquenila-O-C₂-C₄, haloalquenila-O-C₂-C₄, -NHCN, -SO₂F, alquila-O-SO₂-C₁-C₄, haloalquila-O-SO₂-C₁-C₄ e OH;

Z³ é selecionado de H alquila-C₁-C₆, cicloalquila-C₁-C₆, alquenila-C₂-C₆, alquinila-C₂-C₆, arila e heteroarila, em que cada uma de alquila-C₁-C₆, cicloalquila-C₁-C₆, alquenila-C₂-C₆, alquinila-C₂-C₆, arila e heteroarila não é substituído ou é substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, hidróxi, nitro, amino, ciano, alcóxi-C₁-C₆, alcoxcarbonila-C₁-C₆, hidroxcarbonila, alquilcarbamoíla-C₁-C₆, cicloalquilcarbamoíla-C₃-C₆ e fenila;

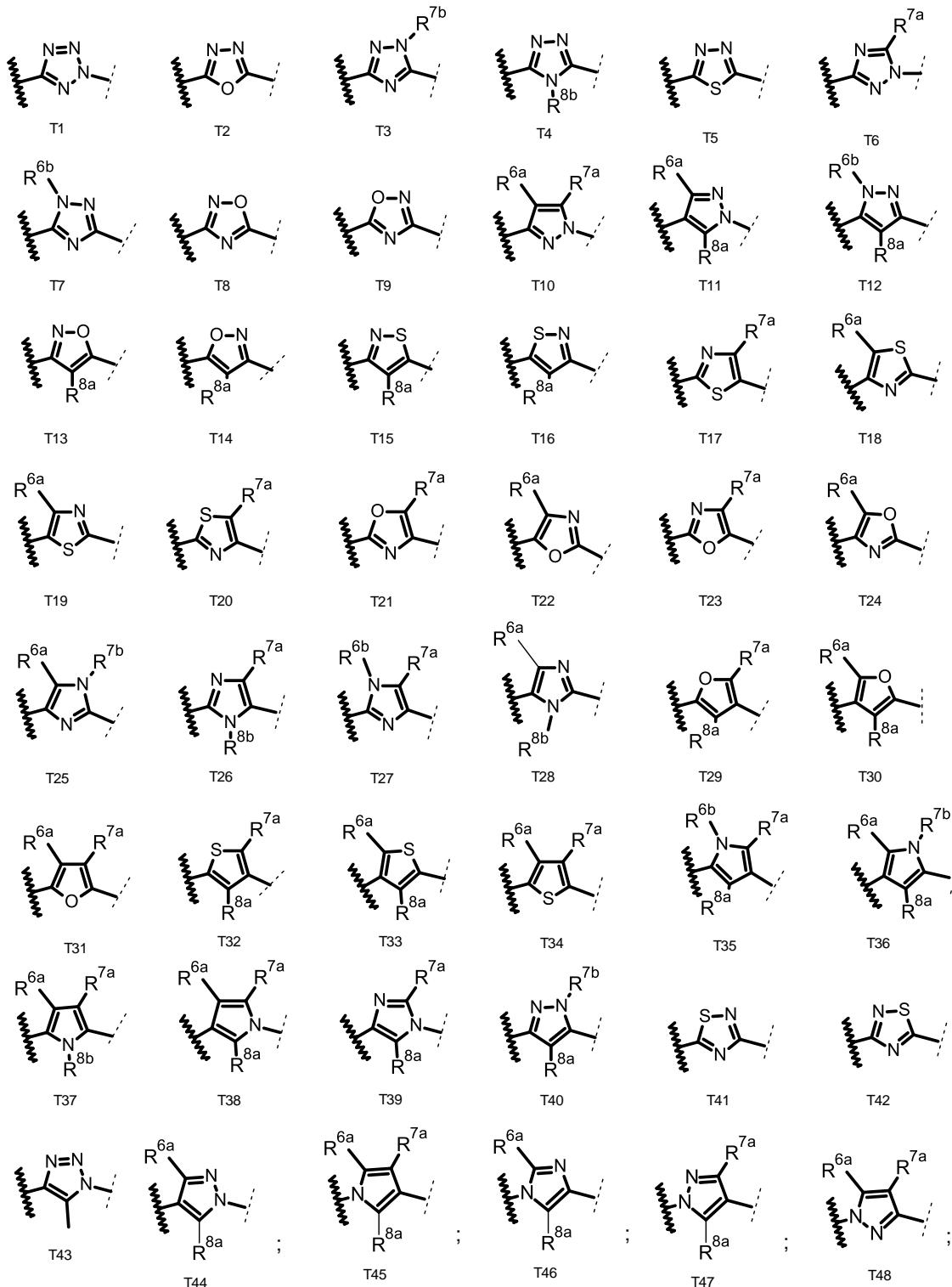
ou um seu sal ou N-óxido agroquimicamente aceitável.

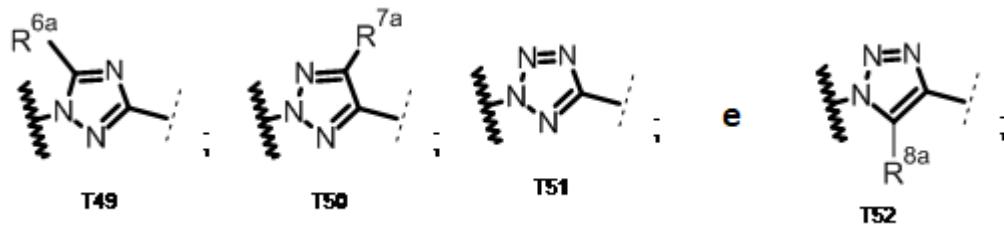
[004] Valores preferenciais de A¹, A², A³, A⁴, D¹, D², D³, D⁴, D⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R^{6a}, R^{6b}, R^{7a}, R^{7b}, R^{8a}, R^{8b}, Q, Z¹, U e Z³ em relação a cada composto da presente invenção, incluindo os compostos intermediários, são como definidos abaixo nas modalidades 2 a 25.

[005] Como usado aqui, quando uma modalidade se refere a várias outras modalidades usando o termo "de acordo com qualquer uma de", por exemplo "de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 23",

então a referida modalidade se refere não só a modalidades indicadas por números inteiros tais como 1 e 2, mas também a modalidades indicadas pelos números com um componente decimal, tal como, por exemplo, 23.1, 23.2, 23.3, 23.4, 23.20, 23.25, 23.30.

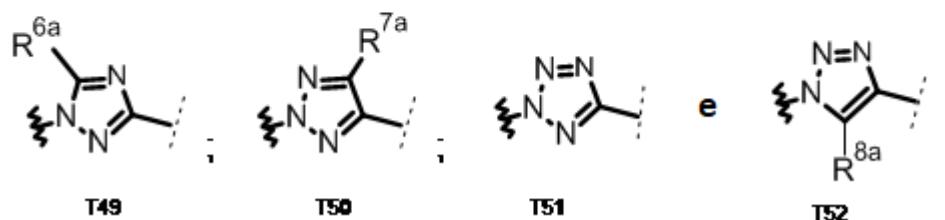
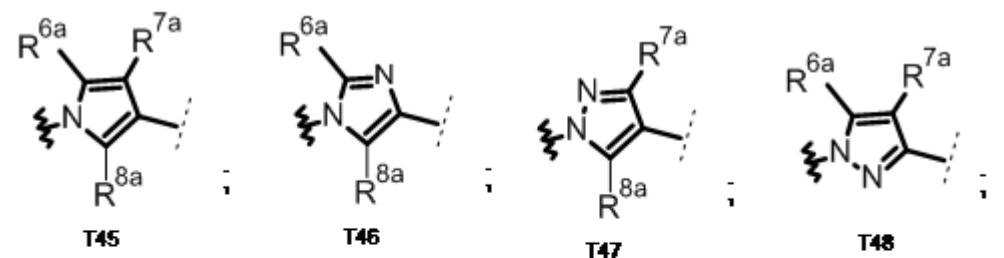
[006] Modalidade 2: Um composto ou sal, de acordo com a modalidade 1, em que T é selecionado de





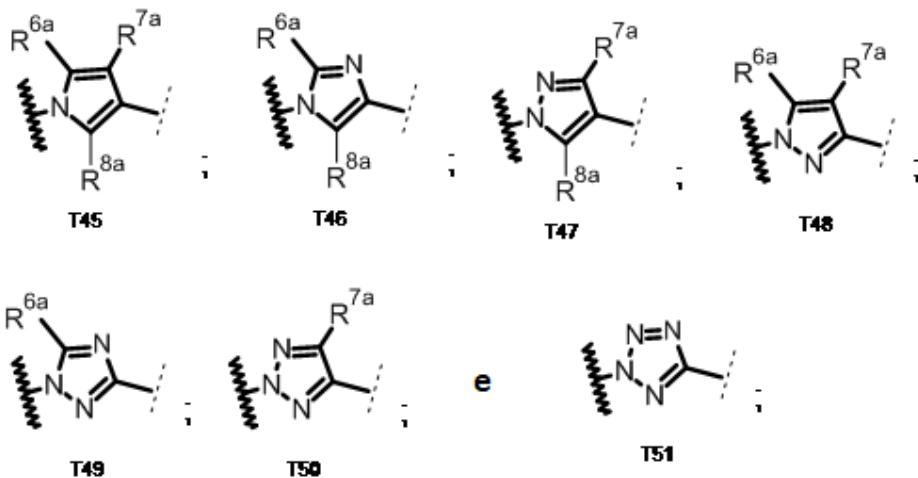
em que indica a ligação ao grupo pirazol.

[007] Modalidade 3: Um composto ou sal, de acordo com a modalidade 1, em que T é selecionado de

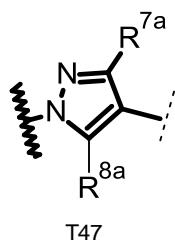


em que indica a ligação ao grupo pirazol.

[008] Modalidade 3.1: Um composto ou sal, de acordo com a modalidade 1, em que T é selecionado de



[009] Modalidade 4: Um composto ou sal, de acordo com a modalidade 1, em que T é



em que indica a ligação ao grupo pirazol.

[0010] Modalidade 5: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 4, em que

R^1 é selecionado de H, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, s-butila, t-butila, propenila, propargila, metoximetila, etoximetila, propoximetila, metilcarbonila, etilcarbonila, n-propilcarbonila, isopropilcarbonila, s-butilcarbonila, t-butilcarbonila, metoxicarbonila, etoxicarbonila, n-propoxicarbonila, isopropoxicarbonila, s-butoxicarbonila, t-butoxicarbonila, cianometila, 2-cianoetila, benzila, 4-

metoxibenzila, pirid-2-il-metila, pirid-3-il-metila, pirid-4-il-metila e 4-cloro-pirid-3-il-metila.

[0011] Modalidade 6: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 5, em que

R¹ é selecionado de H, metila, etila, n-propila, n-propilcarbonila e propenila.

[0012] Modalidade 6.1: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 5, em que

R¹ é selecionado de H, metila e etila.

[0013] Modalidade 7: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 5, em que

R¹ é H ou metila.

[0014] Modalidade 8: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 7, em que

Q é selecionado de H, hidróxi, HC(=O)-, alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, alquenila C₂-C₆, alquinila C₂-C₆, cicloalquila C₃-C₇, heterocicloalquila C₃-C₇, cicloalquila C₃-C₇- alquila-C₁-C₃, alquila-C₁-C₃-cicloalquila C₃-C₇, arilalquila-(C₀-C₃), heteroarilalquila-(C₀-C₃), N-alquilamino-C₁-C₆, N-alquilcarbonilamino-C₁-C₆ e N,N-di(alquila-C₁-C₆)amino, em que cada um de alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, alquenila C₂-C₆, alquinila C₂-C₆, cicloalquila C₃-C₇, heterocicloalquila C₃-C₇, cicloalquila C₃-C₇- alquila-C₁-C₃, alquila-C₁-C₃-cicloalquila C₃-C₇, arilalquila-(C₀-C₃), heteroarilalquila-(C₀-C₃), N-alquilamino-C₁-C₆, N-alquilcarbonilamino-C₁-C₆ e N,N-di(alquila-C₁-C₆)amino não é substituído ou é substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, hidroxila, nitro, amino, ciano, alcóxi-C₁-C₆,

alcoxcarbonila-C₁-C₆, hidroxcarbonila, alquilcarbamoila-C₁-C₆, cicloalquilcarbamoila-C₃-C₆ e fenila.

[0015] Modalidade 9: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 8, em que

Q é selecionado de H, metila, etila, n-propila, 1-metiletila, 1,1-dimetiletila, 1-metilpropila, n-butila, 2-metilpropila, 2-metilbutila, hidroxietila, 2-hidroxipropila, cianometila, 2-cianoetila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoretila, 1-trifluorometiletila, 2,2-difluoropropila, 3,3,3-trifluoropropila, 2,2-dimetil-3-fluoropropila, ciclopropila, 1-ciano-ciclopropila, 1-metoxicarbonil-ciclopropila, 1-(N-metilcarbamoil)ciclopropila, 1-carbamoil-ciclopropila, 1-carbamotioil-ciclopropila, 1-(N-ciclopropilcarbamoil)ciclopropila, ciclopropil-metila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, 1-ciclopropiletila, bis(ciclopropil)metila, 2,2-dimetilciclopropil-metila, 2-fenilciclopropila, 2,2-diclorociclopropila, trans-2-clorociclopropila, cis-2-clorociclopropila, 2,2-difluorociclopropila, trans-2-fluorociclopropila, cis-2-fluorociclopropila, trans-4-hidroxiciclo-hexila, 4-trifluorometilciclo-hexila, prop-2-enila, 2-metilprop-2-enila, prop-2-inila, 1,1-dimetilbut-2-inila, 3-cloro-prop-2-enila, 3-fluoro-prop-2-enila, 3,3-dicloro-prop-2-enila, 3,3-dicloro-1,1-dimetilprop-2-enila, oxetan-3-ila, tietan-3-ila, 1-oxido-tietan-3-ila, 1,1-dioxido-tietan-3-ila, isoxazol-3-ilmetila, 1,2,4-triazol-3-ilmetila, 3-metiloxetan-3-ilmetila, benzila, 2,6-difluorofenilmetila,

3-fluorofenilmetila, 2-fluorofenilmetila, 2,5-difluorofenilmetila, 1-feniletila, 4-clorofeniletila, 2-trifluorometilfeniletila, 1-piridin-2-iletila, piridin-2-ilmetila, 5-fluoropiridin-2-ilmetila, (6-cloro-piridin-3-il)metila, pirimidin-2-ilmetila, metóxi, 2-etoxietila, 2-metoxietila, 2-(metilsulfanil)etila, 1-metil-2-(etilsulfanil)etila, 2-metil-1-(metilsulfanil)propan-2-ila, metoxicarbonila, metoxicarbonilmetila, NH₂, N-etilamino, N-alilamino, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino, 2-tienilmetila, isopropila, isobutila, metilsulfonila, metilsulfinila, 3-(metilsulfanil)-ciclobutila, 2-oxo-2[(2,2,2)-trifluoroetil]amino]etila, 1-(CF₃)ciclopropila, 2-metilciclopropila, 1,1,1-trifluoropropan-2-ila, buta-2,3-dien-1-ila, 3-cloroprop-2-en-1-ila, 3-cianotiantan-3-ila, 3-(metilsulfonil)ciclobutila, 4-fluorofenila, 2-[(metilsulfinil)metil]ciclobutila, 3-metilbutan-2-ila, 2-(metilsulfonil)ciclobutila, 2-(dimetilamino)etila e 2-metoxietila; ou

Q é selecionado de fenila, naftila, piridazina, pirazina, pirimidina, triazina, piridina, pirazol, tiazol, isotiazol, oxazol, isoxazol, triazol, imidazol, furano, tiofeno, pirrol, oxadiazol, tiadiazol, tetrazol e tetra-hidrofurano, cada um dos quais não está substituído ou está substituído por 1 a 4 substituintes independentemente selecionados de V;

V é selecionado a partir de flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, difluorometila, hidroxila, triclorometila, clorodifluorometila, diclorofluorometila,

trifluorometila, 1-fluoroetila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, 1,2,2,2-tetrafluoroetila, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetila, 2,2,2-tricloroetila, 2-cloro-2,2-difluoroetila, 1,1-difluoroetila, pentafluoroetila, heptafluoro-n-propila, heptafluoro-isopropila, nonafluoro-n-butila, ciclopropila, ciclobutila, metóxi, etóxi, n-propóxi, 1-metiletóxi, fluorometóxi, difluorometóxi, cloro-difluorometóxi, dicloro-fluorometóxi, trifluorometóxi, 2,2,2-trifluoroetóxi, 2-cloro-2,2-difluoroetóxi, pentafluoroetóxi, N-metóxi-iminometila, 1-(N-metóxi-imino)-etila, metilsulfanila, metilsulfonila, metilsulfinila, trifluoromethylsulfonila, trifluoromethylsulfinila, trifluoromethylsulfanila e N,N-dimetilamino.

[0016] Modalidade 10: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 9, em que

Q é selecionado de 1-ciano-ciclopropila, benzila, ciclopropila, 2-tienilmetila, carbamotioílciclopropila, pirid-4-ila, 2,2,2-trifluoretila, metilsulfonila, tietan-3-ila e 1-carbamoílciclopropila.

[0017] Modalidade 10.1: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 9, em que

Q é selecionado a partir de 1-ciano-ciclopropila, benzila e ciclopropila.

[0018] Modalidade 11: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 10, em que

W é O.

[0019] Modalidade 12: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 11, em que

A¹ é CR² ou N;

A² é CR³ ou N;

A³ é CR⁴ ou N;

A⁴ é CR⁵ ou N;

contanto que não mais do que 3 de A¹, A², A³ e A⁴ sejam N;

R² e R⁵ são independentemente selecionados de H, metila, metóxi, flúor e cloro;

R³ e R⁴ são independentemente selecionados de H, flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, fluorometila, difluorometila, clorodifluorometila, trifluorometila, 2,2,2-trifluoroetila, metóxi, etóxi, n-propóxi, 1-metiletóxi, fluorometóxi, difluorometóxi, cloro-difluorometóxi, dicloro-fluorometóxi, trifluorometóxi, 2,2,2-trifluoroetóxi, 2-cloro-2,2-difluoroetóxi, pentafluoroetóxi, N-metóxi-iminometila, 1-(N-metóxi-imino)-etila, metilsulfanila, trifluoromethylsulfanila, metilsulfonila, metilsulfinila, trifluoromethylsulfonila e trifluoromethylsulfinila.

[0020] Modalidade 13: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 12, em que

A¹ e A⁴ são CH;

A² é CH, N ou CF;

A³ é CH, CF ou CCl.

[0021] Modalidade 13.1: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 12, em que

A¹ é CH ou CF;

A² é CH ou N;

A³ é CCN ou CCl.

A⁴ é CH.

[0022] Modalidade 14: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 13, em que

R^{6a}, R^{7a} e R^{8a} são independentemente selecionados de H, halogênio, ciano, nitro, amino, metila, etila, propila, 1-metiletila, terc-butila, trifluorometila, difluorometila, metóxi, etóxi, trifluorometóxi, 2,2-difluoroetóxi, 2,2,2-trifluoroetóxi, metilcarbonila, etilcarbonila, trifluorometilcarbonila, metilsulfanila, metilsulfinila, metilsulfonila, trifluorometsulfonila, trifluorometsulfanila e trifluorometsulfinila;

R^{6b}, R^{7b} e R^{8b} são independentemente selecionados de H ou metila.

[0023] Modalidade 15: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 14, em que

R^{6a}, R^{7a} e R^{8a} são independentemente selecionados de H, F, metila e trifluorometóxi;

R^{6b}, R^{7b} e R^{8b} são independentemente selecionados de H e metila.

[0024] Modalidade 15.1: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 14, em que

R^{6a}, R^{7a}, R^{8a}, R^{6b}, R^{7b} e R^{8b} são H.

[0025] Modalidade 16: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 15, em que

Z^1 é selecionado de metila, etila, 1,1-dimetiletila, difluorometila, triclorometila, clorodifluorometila, diclorofluorometila, trifluorometila, bromodiclorometila, 1-fluoroetila, 1-fluoro-1-metiletila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, 1,2,2,2-tetrafluoroetila, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetila, 2,2,2-tricloroetila, 2-cloro-2,2-difluoroetila, 1,1-difluoroetila, pentafluoroetila, heptafluoro-n-propila, heptafluoro-isopropila, nonafluoro-n-butila, ciclopropila, 1-clorociclopropila, 1-fluorociclopropila, 1-bromociclopropila, 1-ciano-ciclopropila, 1-trifluorometil-ciclopropila, ciclobutila e 2,2-difluoro-1-metil-ciclopropila.

[0026] Modalidade 17: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 15, em que

Z^1 é $-CF_2CF_3$;

[0027] Modalidade 18: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 17, em que

U é selecionado a partir de C_{1-3} -haloalcóxi e C_{2-4} -alquenila.

[0028] Modalidade 18.1: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 17, em que

U ser selecionado de alcóxi- C_1-C_4 , haloalcóxi- C_1-C_4 , cicloalcóxi- C_3-C_5 , cicloalquila- C_3-C_5 , alquenila- C_2-C_4 , haloalquenila- C_2-C_4 , alquinila- C_2-C_3 , cicloalquila-S- C_3-C_5 , cicloalquila-SO- C_3-C_5 , cicloalquila-SO₂- C_3-C_5 , alquenila-O- C_2-C_4 , haloalquenila-O- C_2-C_4 , -NHCN, -SO₂F e OH.

[0029] Modalidade 19: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 17, em que

U é selecionado de $-\text{OCHF}_2$, $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{O}-\text{ciclopropila}$, ciclopropila , OH , $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{S}-\text{ciclopropila}$, $-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{F}$, $-\text{NHCN}$, $-\text{SO}_2-\text{ciclopropila}$, $-\text{SO}-\text{ciclopropila}$, $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{OEt}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-\text{O}-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ e $-\text{CF}_2\text{CF}_3$.

[0030] Modalidade 20: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 17, em que

U é selecionado de $-\text{OCHF}_2$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ e $-\text{C}\equiv\text{CH}$, em particular $-\text{OCHF}_2$;

[0031] Modalidade 21: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 20, em que

Z^3 é selecionado de H , metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, s-butila, t-butila, etenila, 1-propenila, ciclopropila, 1-propinila, 1-butinila, difluorometila, triclorometila, clorodifluorometila, diclorofluorometila, trifluorometila, 1-fluoroetila, 1-fluoro-1-metiletila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, fenila, 2-clorofenila, 3-clorofenila, 4-clorofenila, 2,5-diclorofenila, 3,4-diclorofenila, 2,6-diclorofenila, 2,6-dicloro-4-trifluorometilfenila, 3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-ila, $4-\text{NO}_2$ -fenila e 3-cloro-piridin-2-ila.

[0032] Modalidade 22: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 20, em que

Z^3 é metila.

[0033] Modalidade 23: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 4, em que

R^1 é H;

Q é selecionado de 1-ciano-ciclopropila, benzila, ciclopropila, 2-tienilmetila, carbamotioílciclopropila, pirid-4-ila, 2,2,2-trifluoretila, metilsulfonila, tietan-3-ila e 1-carbamoílciclopropila;

W é O;

A^1 é CR^2 ou N;

A^2 é CR^3 ou N;

A^3 é CR^4 ou N;

A^4 é CR^5 ou N;

contanto que não mais do que 3 de A^1 , A^2 , A^3 e A^4 sejam N;

R^2 e R^5 são independentemente selecionados de H, metila, metóxi, flúor e cloro;

R^3 e R^4 são independentemente selecionados de H, flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, fluorometila, difluorometila, clorodifluorometila, trifluorometila, 2,2,2-trifluoroetila, metóxi, etóxi, n-propóxi, 1-metiletóxi, fluorometóxi, difluorometóxi, cloro-difluorometóxi, dicloro-fluorometóxi, trifluorometóxi, 2,2,2-trifluoroetóxi, 2-cloro-2,2-difluoroetóxi, pentafluoroetóxi, N-metóxi-iminometila, 1-(N-metóxi-imino)-etila, metilsulfanila, trifluoromethylsulfanila, metilsulfonila, metilsulfinila, trifluoromethylsulfonila e trifluoromethylsulfinila;

Z^1 é selecionado de metila, etila, 1,1-dimetiletila, difluorometila, triclorometila, clorodifluorometila, diclorofluorometila, trifluorometila, bromodiclorometila, 1-fluoroetila, 1-fluoro-1-metiletila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, 1,2,2,2-tetrafluoroetila, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetila, 2,2,2-tricloroetila, 2-cloro-2,2-difluoroetila, 1,1-difluoroetila, pentafluoroetila, heptafluoro-n-propila, heptafluoro-isopropila, nonafluoro-n-butila, ciclopropila, 1-clorociclopropila, 1-fluorociclopropila, 1-bromociclopropila, 1-ciano-ciclopropila, 1-trifluorometil-ciclopropila, ciclobutila e 2,2-Difluoro-1-metil-ciclopropila;

U é selecionado de $-OCHF_2$, $-OCH_2CF_3$, $-OCH_3$, $-O$ -ciclopropila, ciclopropila, OH, $-O-CH=CH_2$, $-CH=CH_2$, $-C\equiv CH$, $-S$ -ciclopropila, $-O-CF=CF_2$, $-O-SO_2-F$, $-NHCN$, $-SO_2$ -ciclopropila, $-SO$ -ciclopropila, $-O-CF_2-CF_2H$, $-OEt$, $-O-CH_2-CF_2H$, $-O-CF_2CF_2CF_3$, $-O-CF_2CFHCF_3$ e $-CF_2CF_3$;

Z^3 é selecionado de H, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, s-butila, t-butila, etenila, 1-propenila, 1-propinila, ciclopropila, 1-butinila, difluorometila, triclorometila, clorodifluorometila, diclorofluorometila, trifluorometila, 1-fluoroetila, 1-fluoro-1-metiletila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, fenila, 2-clorofenila, 3-clorofenila, 4-clorofenila, 2,5-diclorofenila, 3,4-diclorofenila, 2,6-diclorofenila, 2,6-dicloro-4-trifluorometilfenila, 3-cloro-

5-trifluorometilpiridin-2-ila, 4-NO₂-fenila e 3-cloro-piridin-2-ila.

[0034] Modalidade 24: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 4, em que

R¹ é H;

Q é selecionado de 1-ciano-ciclopropila, benzila, ciclopropila, 2-tienilmetila, carbamotioílciclopropila, pirid-4-ila, 2,2,2-trifluoretila, metilsulfonila, tietan-3-ila e 1-carbamoílciclopropila;

W é O;

A¹ é CR² ou N;

A² é CR³ ou N;

A³ é CR⁴ ou N;

A⁴ é CR⁵ ou N;

contanto que não mais do que 3 de A¹, A², A³ e A⁴ sejam N;

R² e R⁵ são independentemente selecionados de H, metila, flúor e cloro;

R³ e R⁴ são independentemente selecionados de H, flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, fluorometila, difluorometila, clorodifluorometila, trifluorometila, 2,2,2-trifluoroetila, metóxi, etóxi, n-propóxi, 1-metiletóxi, fluorometóxi, difluorometóxi, cloro-difluorometóxi, dicloro-fluorometóxi, trifluorometóxi, 2,2,2-trifluoroetóxi, 2-cloro-2,2-difluoroetóxi, pentafluoroetóxi, N-metóxi-iminometila, 1-(N-metóxi-imino)-etila, metilsulfanila, trifluoromethylsulfanila,

metilsulfonila, metilsulfinila, trifluorometilsulfonila e trifluorometilsulfinila;

Z^1 é $-CF_2CF_3$;

U é selecionado de $-OCHF_2$, $-CH=CH_2$ e $-C\equiv CH$, em particular $-OCHF_2$;

Z^3 é metila.

[0035] Modalidade 25: Um composto ou sal, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 24, em que

R^{6a} , R^{7a} e R^{8a} são independentemente selecionados de H, metila e trifluorometóxi;

R^{6b} , R^{7b} e R^{8b} são independentemente selecionados de H e metila.

R^1 é H;

Q é selecionado de 1-ciano-ciclopropila, benzila, ciclopropila, 2-tienilmetila, carbamotioílciclopropila, pirid-4-ila, 2,2,2-trifluoretila, metilsulfonila, tietan-3-ila e 1-carbamoílciclopropila;

W é O;

A^1 e A^4 são CH;

A^2 é N, CH ou CF;

A^3 é CH, CF ou CCl;

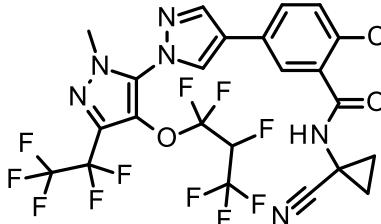
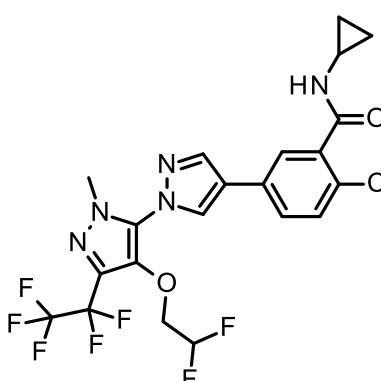
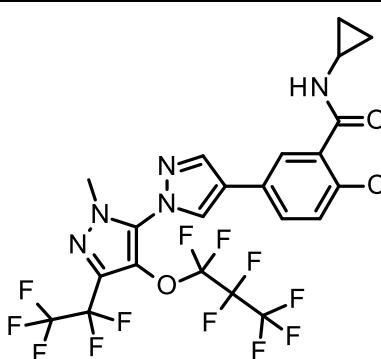
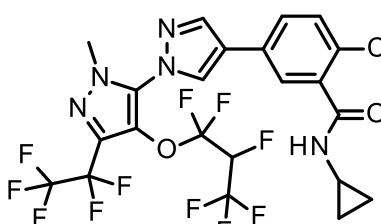
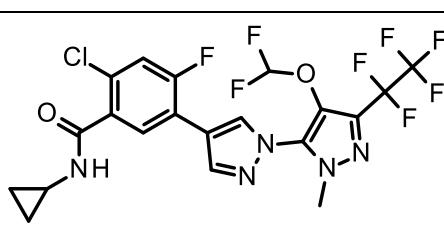
Z^1 é $-CF_2CF_3$;

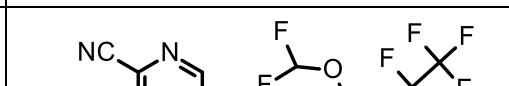
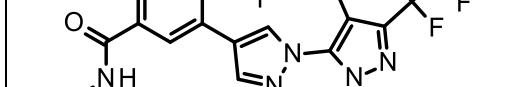
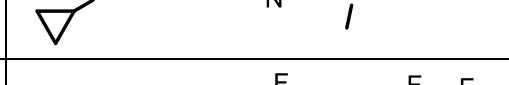
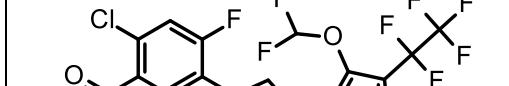
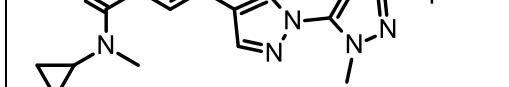
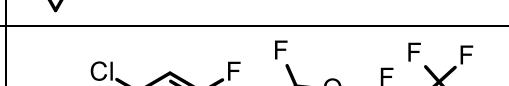
U é selecionado de $-OCHF_2$, $-CH=CH_2$ e $-C\equiv CH$, em particular $-OCHF_2$;

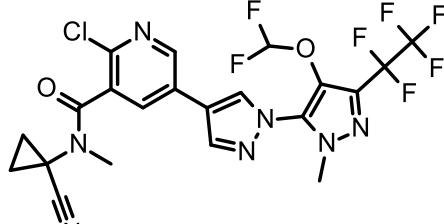
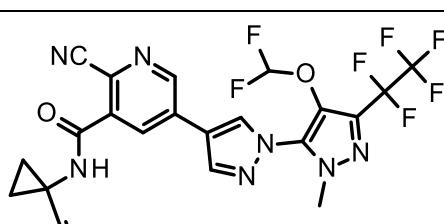
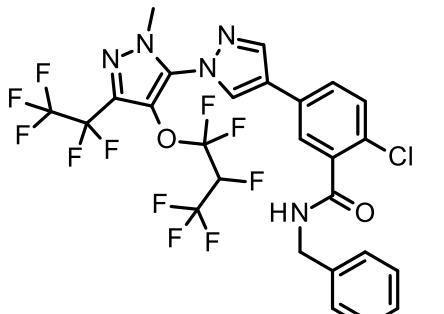
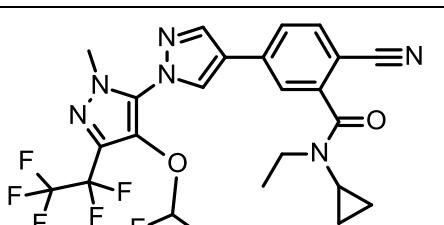
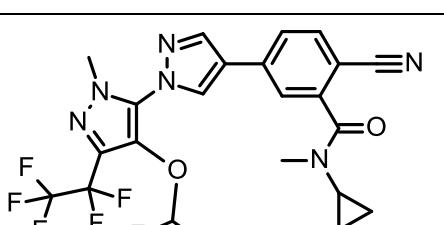
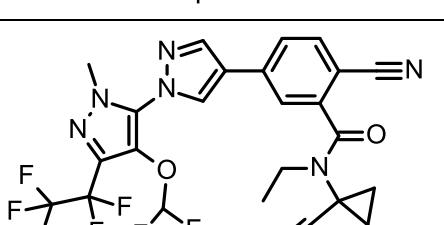
Z^3 é metila.

[0036] Modalidade 25.1: Um composto ou sal, de acordo com a modalidade 1, selecionado de

36	
37	
38	
39	
40	
41	
42	

43	
44	
45	
46	
47	

48	
49	
50	
51	
52	
53	
54	

55	
56	
57	
58	
59	
60	

61	
62	
63	
64	
65	

[0037] Modalidade 25.2: Um composto ou sal, de acordo com a modalidade 1, selecionado de

1	
---	--

35	
36	
37	
38	
39	
40	
41	

42	
43	
44	
45	
46	

47	
48	
49	
50	
51	
52	
53	

60	
61	
62	
63	
64	
65	

DEFINIÇÕES:

[0038] O termo "Alquila" como usado aqui- em isolamento ou como parte de um grupo químico - representa hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente com 1 a 6 átomos de carbono, por exemplo metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, s-butila, t-butila, pentila, 1-metilbutila, 2-metilbutila, 3-metilbutila, 1,2-dimetilpropila, 1,1-dimetilpropila, 2,2-dimetilpropila, 1-etilpropila, hexila, 1-metilpentila, 2-metilpentila, 3-metilpentila, 4-metilpentila, 1,2-dimetilpropila, 1,3-dimetilbutila, 1,4-dimetilbutila, 2,3-dimetilbutila, 1,1-dimetilbutila, 2,2-dimetilbutila, 3,3-dimetilbutila, 1,1,2-trimetilpropila, 1,2,2-trimetilpropila, 1-etilbutila e 2-etilbutila. Os grupos alquila com 1 a 4 átomos de carbono são preferenciais, por exemplo metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, s-butila ou t-butila.

[0039] O termo "Alquenila" - em isolamento ou como parte de um grupo químico - representa hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente com 2 a 6 átomos de carbono e, pelo menos, uma ligação dupla, por exemplo vinila, 2-propenila, 2-butenila, 3-butenila, 1-metil-2-propenila, 2-metil-2-propenila, 2-pentenila, 3-pentenila, 4-pentenila, 1-metil-2-butenila, 2-metil-2-butenila, 3-metil-2-butenila, 1-metil-3-butenila, 2-metil-3-butenila, 3-metil-3-butenila, 1,1-dimetil-2-propenila, 1,2-dimetil-2-propenila, 1-etil-2-propenila, 2-hexenila, 3-hexenila, 4-hexenila, 5-hexenila, 1-metil-2-pentenila, 2-metil-2-pentenila, 3-metil-2-pentenila, 4-metil-2-pentenila, 3-metil-3-pentenila, 4-

metil-3-pentenila, 1-metil-4-pentenila, 2-metil-4-pentenila, 3-metil-4-pentenila, 4-metil-4-pentenila, 1,1-dimetil-2-butenila, 1,1-dimetil-3-butenila, 1,2-dimetil-2-butenila, 1,2-dimetil-3-butenila, 1,3-dimetil-2-butenila, 2,2-dimetil-3-butenila, 2,3-dimetil-2-butenila, 2,3-dimetil-3-butenila, 1-etil-2-butenila, 1-etil-3-butenila, 2-etil-2-butenila, 2-etil-3-butenila, 1,1,2-trimetil-2-propenila, 1-etil-1-metil-2-propenila e 1-etil-2-metil-2-propenila. Os grupos alquenila com 2 a 4 átomos de carbono são preferenciais, por exemplo 2-propenila, 2-butenila ou 1-metil-2-propenila.

[0040] O termo "Alquinila" - em isolamento ou como parte de um grupo químico - representa hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente com 2 a 6 átomos de carbono e, pelo menos, uma ligação tripla, por exemplo 2-propinila, 2-butinila, 3-butinila, 1-metil-2-propinila, 2-pentinila, 3-pentinila, 4-pentinila, 1-metil-3-butinila, 2-metil-3-butinila, 1-metil-2-butinila, 1,1-dimetil-2-propinila, 1-etil-2-propinila, 2-hexinila, 3-hexinila, 4-hexinila, 5-hexinila, 1-metil-2-pentinila, 1-metil-3-pentinila, 1-metil-4-pentinila, 2-metil-3-pentinila, 2-metil-4-pentinila, 3-metil-4-pentinila, 4-metil-2-pentinila, 1,1-dimetil-3-butinila, 1,2-dimetil-3-butinila, 2,2-dimetil-3-butinila, 1-etil-3-butinila, 2-etil-3-butinila, 1-etil-1-metil, -2-propinila e 2,5-hexadinila. As alquenilas com 2 a 4 átomos de carbono são preferenciais, por exemplo etinila, 2-propinila ou 2-butinil-2-propenila.

[0041] O termo "cicloalquila" - em isolamento ou como parte de um grupo químico - representa hidrocarbonetos mono-, bi- ou tricíclicos saturados ou parcialmente insaturados, preferencialmente 3 a 10 átomos de carbono, por exemplo ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclo-octila, biciclo[2.2.1]heptila, biciclo[2.2.2]octila ou adamantila.

[0042] As cicloalquilas com 3, 4, 5, 6 ou 7 átomos de carbono são preferenciais, por exemplo ciclopropila ou ciclobutila.

[0043] O termo "heterocicloalquila" - em isolamento ou como parte de um grupo químico - representa hidrocarbonetos mono-, bi- ou tricíclicos saturados ou parcialmente insaturados, preferencialmente 3 a 10 átomos de carbono, por exemplo ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclo-octila, biciclo[2.2.1]heptila, biciclo[2.2.2]octila ou adamantila, em que um ou mais dos átomos do anel, preferencialmente 1 a 4, mais preferencialmente 1, 2 ou 3 dos átomos do anel, são independentemente selecionados de N, O, S, P, B, Si e Se, mais preferencialmente N, O e S, em que nenhum átomo de O pode estar localizado um ao lado do outro.

[0044] O termo "Alquilcicloalquila" representa alquilcicloalquila mono-, bi- ou tricíclica, preferencialmente com 4 a 10 ou 4 a 7 átomos de carbono, por exemplo etilciclopropila, isopropilciclobutila, 3-metilciclopentila e 4-metil-ciclo-exila. As alquilcicloalquilas com 4, 5 ou 7 átomos de carbono são

preferenciais, por exemplo etilciclopropila ou 4-metilciclo-hexila.

[0045] O termo "cicloalquilalquila" representa cicloalquilalquilas mono-, bi- ou tricíclicas, preferencialmente 4 a 10 ou 4 a 7 átomos de carbono, por exemplo ciclopropilmetila, ciclobutilmetila, ciclopentilmetila, ciclo-hexilmetila e ciclopentiletila. As cicloalquilalquilas com 4, 5 ou 7 átomos de carbono são preferenciais, por exemplo ciclopropilmetila ou ciclobutilmetila.

[0046] Os termos "halogênio" ou "halo" representam flúor, cloro, bromo ou iodo, particularmente flúor, cloro ou bromo. Os grupos químicos que estão substituídos por halogênio, por exemplo haloalquila, halocicloalquila, haloalquilóxi, haloalquilsulfanila, haloalquilsulfinila ou haloalquilsulfonila, estão substituídos um ou até ao número máximo de substituintes por halogênio. Se "alquila", "alquenila" ou "alquinila" estiverem substituídos por halogênio, os átomos de halogênio podem ser os mesmos ou diferentes e podem estar ligados no mesmo átomo de carbono ou átomos de carbono diferentes.

[0047] O termo "halocicloalquila" representa halocicloalquila mono-, bi- ou tricíclica, preferencialmente com 3 a 10 átomos de carbono, por exemplo 1-fluoro-ciclopropila, 2-fluoro-ciclopropila ou 1-fluoro-ciclobutila. A halocicloalquila preferencial com 3, 5 ou 7 átomos de carbono.

[0048] O termo "haloalquila", "haloalquenila" ou "haloalquinila" representa alquilas, alquenilas ou alquinilas substituídas por halogênio, preferencialmente com 1 a 9 átomos de halogênio que são os mesmos ou diferentes, por exemplo mono-haloalquilas (= mono-haloalquila) como $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, CHClCH_3 , CHFCH_3 , CH_2Cl , CH_2F ; per-haloalquilas como CCl_3 ou CF_3 ou CF_2CF_3 ; poli-haloalquilas como CHF_2 , CH_2F , CH_2CHFCI , $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CH_2CF_3 . O mesmo se aplica a haloalquenila e outros grupos substituídos por halogênio.

[0049] Exemplos de haloalcóxi são, por exemplo, OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , OCF_2CF_3 , OCH_2CF_3 , OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , OCF_2CF_3 , OCH_2CF_3 .

[0050] Exemplos adicionais de haloalquilas são triclorometila, clorodifluorometila, diclorofluorometila, 1-fluoroetila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, 2,2,2-tricloroetila, 2-cloro-2,2-difluoroetila, pentafluoroetila e pentafluoro-t-butila.

[0051] As haloalquilas tendo 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9, preferencialmente 1 a 5, dos mesmos ou diferentes átomos de halogênio selecionados de flúor, cloro ou bromo, são preferenciais.

[0052] As haloalquilas tendo 1 ou 2 átomos de carbono e 1 a 5 dos mesmos ou diferentes átomos de halogênio selecionados de flúor ou cloro, por exemplo difluorometila, trifluorometila ou 2,2-difluoroetila, são particularmente preferenciais.

[0053] O termo "hidroxialquila" representa álcoois de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente com 1 a 6

átomos de carbono, por exemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, s-butanol e t-butanol. As hidroxialquilas tendo 1 a 4 átomos de carbono são preferenciais.

[0054] O termo "alcóxi" representa O-alquila de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente tendo 1 a 6 átomos de carbono, por exemplo metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi, isobutóxi, s-butóxi e t-butóxi. Os alcóxi tendo 1 a 4 átomos de carbono são preferenciais.

[0055] O termo "haloalcóxi" representa O-alquila de cadeia linear ou ramificada substituída por halogênio, preferencialmente com 1 a 6 átomos de carbono, por exemplo difluorometóxi, trifluorometóxi, 2,2-difluoroetóxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetóxi, 2,2,2-Trifluoroetóxi e 2-Cloro-1,1,2-trifluoroetóxi. Os haloalcóxi tendo 1 a 4 átomos de carbono são preferenciais.

[0056] O termo "alquilsulfanila" representa S-alquila de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente com 1 a 6 átomos de carbono, por exemplo metiltio, etiltio, n-propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, s-butiltio e t-butiltio. As alquilsulfanilas tendo 1 a 4 átomos de carbono são preferenciais. Exemplos de haloalquilsulfanila, ou seja, com alquilsulfanila substituída por halogênio, são por exemplo difluorometiltio, trifluorometiltio, triclorometiltio, clorodifluorometiltio, 1-fluoroetiltio, 2-fluoroetiltio, 2,2-difluoroetiltio, 1,1,2,2-tetrafluoroetiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio ou 2-cloro-1,1,2-trifluoroetiltio.

[0057] O termo "alquilsulfinila" representa alquilsulfinila de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente tendo 1 a 6 átomos de carbono, por exemplo metilsulfinila, etilsulfinila, n-propilsulfinila, isopropilsulfinila, n-butilssulfinila, isobutilssulfinila, s-butilssulfinila e t-butilssulfinila. As alquilsulfinilas tendo 1 a 4 átomos de carbono são preferenciais.

[0058] Exemplos de haloalquilsulfinilas, ou seja, com alquilsulfinilas substituídas por halogênio, são difluorometilsulfinila, trifluorometilsulfinila, triclorometilsulfinila, clorodifluorometilsulfinila, 1-fluoroetilsulfinila, 2-fluoroetilsulfinila, 2,2-difluoroetilsulfinila, 1,1,2,2-tetrafluoroetilsulfinila, 2,2,2-trifluoroetilsulfinila e 2-cloro-1,1,2-trifluoroetilsulfinila.

[0059] O termo "alquilsulfonila" representa alquilsulfonila de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente tendo 1 a 6 átomos de carbono, por exemplo metilsulfonila, etilsulfonila, n-propilsulfonila, isopropilsulfonila, n-butilssulfonila, isobutilssulfonila, s-butilssulfonila e t-butilssulfonila. As alquilsulfonilas tendo 1 a 4 átomos de carbono são preferenciais.

[0060] Exemplos de haloalquilsulfonilas, ou seja, com alquilsulfonilas substituídas por halogênio, são por exemplo difluorometilsulfonila, trifluorometilsulfonila, triclorometilsulfonila, clorodifluorometilsulfonila, 1-fluoroetilsulfonila, 2-fluoroetilsulfonila, 2,2-difluoroetilsulfonila, 1,1,2,2-tetrafluoroetilsulfonila,

2,2,2-trifluoroetilsulfonila e 2-cloro-1,1,2-trifluoroetilsulfonila.

[0061] O termo "alquilcarbonila" representa alquil-C(=O) de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente tendo 2 a 7 átomos de carbono, por exemplo metilcarbonila, etilcarbonila, n-propilcarbonila, isopropilcarbonila, s-butilcarbonila e t-butilcarbonila. As alquilcarbonilas tendo 1 a 4 átomos de carbono são preferenciais.

[0062] O termo "cicloalquilcarbonila" representa cicloalquil-carbonila, preferencialmente 3 a 10 átomos de carbono na parte de cicloalquila, por exemplo ciclopropilcarbonila, ciclobutilcarbonila, ciclopentilcarbonila, ciclo-hexil-carbonila, ciclo-heptilcarbonila, ciclo-octilcarbonila, biciclo[2.2.1]heptila, biciclo[2.2.2]octilcarbonila e adamantilcarbonila. As cicloalquilcarbonilas tendo 3, 5 ou 7 átomos de carbono na parte de cicloalquila são preferenciais.

[0063] O termo "alcoxicarbonila" - em isolamento ou como parte de um grupo químico - representa alcoxicarbonila de cadeia linear ou ramificada, preferencialmente tendo 1 a 6 átomos de carbono ou 1 a 4 átomos de carbono na parte de alcóxi, por exemplo metoxicarbonila, etoxicarbonila, n-propoxicarbonila, isopropoxicarbonila, s-butoxicarbonila e t-butoxicarbonila.

[0064] O termo "alquilaminocarbonila" representa alquilaminocarbonila de cadeia linear ou ramificada tendo preferencialmente 1 a 6 átomos de carbono ou 1 a 4 átomos de

carbono na parte de alquila, por exemplo metilaminocarbonila, etilaminocarbonila, n-propilaminocarbonila, isopropilaminocarbonila, s-butilaminocarbonila e t-butilaminocarbonila.

[0065] O termo "N,N-Dialquilamino-carbonila" representa N,N-dialquilaminocarbonila de cadeia linear ou ramificada com preferencialmente 1 a 6 átomos de carbono ou 1 a 4 átomos de carbono na parte de alquila, por exemplo N,N-Dimetilamino-carbonila, N,N-dietilamino-carbonila, N,N-di(n-propilamino)-carbonila, N,N-di-(isopropilamino)-carbonila e N,N-di-(s-butilamino)-carbonila.

[0066] O termo "arila" representa um sistema aromático mono-, bi- ou policíclico com preferencialmente 6 a 14, mais preferencialmente 6 a 10, átomos de carbono anelares, por exemplo fenila, naftila, antrila, fenantrenila, preferencialmente fenila. "Arila" representa também sistemas policíclicos, por exemplo tetra-hidronaftila, indenila, indanila, fluorenila, bifenila. Arilalquilas são exemplos de arilas substituídas, que podem estar adicionalmente substituídas pelos mesmos ou diferentes substituintes tanto na parte de arila como na parte de alquila. Benzila e 1-feniletila são exemplos de tais arilalquilas.

[0067] O termo "heterociclila", "anel heterocíclico" ou "sistema anelar heterocíclico" representa um sistema anelar carbocíclico com, pelo menos, um anel, anel esse em que, pelo menos, um átomo de carbono está substituído por um heteroátomo, preferencialmente selecionado de N, O, S, P, B, Si. Se o anel esse que está saturado, insaturado ou

parcialmente saturado e anel esse que não está substituído ou está substituído por um substituinte Z, em que a ligação conectante está localizada em um átomo anelar. A não ser que de outro modo definido, o anel heterocíclico tem preferencialmente 3 a 9 átomos anelares, preferencialmente 3 a 6 átomos anelares, e um ou mais, preferencialmente 1 a 4, mais preferencialmente 1, 2 ou 3 heteroátomos, no anel heterocíclico, preferencialmente selecionados de N, O e S, em que nenhum átomo de O pode estar localizado um ao lado do outro. Os anéis heterocíclicos contêm normalmente não mais do que 4 nitrogênios e/ou não mais do que 2 átomos de oxigênio e/ou não mais do que 2 átomos de enxofre. No caso de o substituinte heterocíclico ou o anel heterocíclico estar adicionalmente substituído pode ser adicionalmente anulado com outros anéis heterocíclicos.

[0068] O termo "heterocíclico" inclui também sistemas policíclicos, por exemplo 8-aza-biciclo[3.2.1]octanila ou 1-aza-biciclo[2.2.1]heptila.

[0069] O termo "heterocíclico" inclui também sistemas espirocíclicos, por exemplo 1-oxa-5-aza-espiro[2.3]hexila. Exemplos de heterociclicas são por exemplo piperidinila, piperazinila, morfolinila, tiomorfolinila, dihidropiranila, tetra-hidropiranila, dioxanila, pirrolinila, pirrolidinila, imidazolinila, imidazolidinila, tiazolidinila, oxazolidinila, dioxolanila, dioxolila, pirazolidinila, tetra-hidrofuranila, di-hidrofuranila, oxetanila, oxiranila, azetidinila, aziridinila, oxazetidinila, oxaziridinila, oxazepanila, oxazinanila,

azepanila, oxopirrolidinila, dioxopirrolidinila, oxomorfolinila, oxopiperazinila e oxepanila.

[0070] Particularmente importantes são heteroarilas, ou seja, sistemas heteroaromáticos.

[0071] O termo "heteroarila" representa grupos heteroaromáticos, ou seja, grupos heterocíclicos aromáticos completamente insaturados, que se enquadram na definição acima de heterociclicas. "Heteroarilas" com anéis com 5 a 7 membros com 1 a 3, preferencialmente 1 ou 2, dos mesmos ou diferentes heteroátomos selecionados de N, O e S. Exemplos de "heteroarilas" são furila, tienila, pirazolila, imidazolila, 1,2,3- e 1,2,4-triazolila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, 1,2,3-, 1,3,4-, 1,2,4- e 1,2,5-oxadiazolila, azepinila, pirrolila, piridila, piridazinila, pirimidinila, pirazinila, 1,3,5-, 1,2,4- e 1,2,3-triazinila, 1,2,4-, 1,3,2-, 1,3,6- e 1,2,6-oxazinila, oxepinila, tiepinila, 1,2,4-triazolonila e 1,2,4-diazepinila.

[0072] Halogênio é geralmente flúor, cloro, bromo ou iodo. Isto se aplica também, correspondentemente, a halogênio em combinação com outros significados, tais como haloalquila ou halofenila.

[0073] Os grupos haloalquila têm preferencialmente um comprimento de cadeia de 1 a 6 átomos de carbono. Haloalquila é, por exemplo, fluorometila, difluorometila, trifluorometila, clorometila, diclorometila, triclorometila, 2,2,2-trifluoroetila, 2-fluoroetila, 2-cloroetila, pentafluoroetila, 1,1-difluoro-2,2,2-

tricloroetila, 2,2,3,3-tetrafluoroetila e 2,2,2-tricloroetila.

[0074] Alcóxi é, por exemplo, metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, n-butóxi, isobutóxi, sec-butóxi e terc-butóxi e também os radicais isoméricos pentilóxi e hexilóxi.

[0075] Os grupos alcoxialquila têm, preferencialmente, um comprimento de cadeia de 1 a 6 átomos de carbono.

[0076] Alcoxialquila é, por exemplo, metoximetila, metoxietila, etoximetila, etoxietila, n-propoximetila, n-propoxietila, isopropoximetila ou isopropoxietila.

[0077] Alcoxicarbonila é por exemplo metoxicarbonila (que é alcoxicarbonila C₁), etoxicarbonila, propoxicarbonila, isopropoxicarbonila, n-butoxicarbonila, terc-butoxicarbonila, n-pentoxicarbonila ou hexoxicarbonila.

[0078] Os grupos cicloalquila têm, preferencialmente, de 3 a 6 átomos de carbono anelares, por exemplo ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila e ciclo-hexila.

[0079] Um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, que tem pelo menos um centro básico pode formar, por exemplo, sais de adição ácida, por exemplo com ácidos inorgânicos fortes tais como ácidos minerais, por exemplo ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido nitroso, um ácido fosforoso ou um ácido halídrico, com ácidos orgânicos carboxílicos fortes, tais como ácidos alcanocarboxílicos C₁-C₄ que não estão substituídos ou estão substituídos, por exemplo por halogênio, por exemplo ácido acético, tais como ácidos dicarboxílicos saturados ou insaturados, por exemplo ácido oxálico, ácido malônico,

ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico ou ácido ftálico, tais como ácidos hidroxicarboxílicos, por exemplo ácido ascórbico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico ou ácido cítrico, ou tais como ácido benzoico, ou com ácidos orgânicos sulfônicos, tais como ácidos alcano- ou arilsulfônicos C₁-C₄ que não estão substituídos ou estão substituídos, por exemplo por halogênio, por exemplo ácido metano- ou p-toluenossulfônico. Um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25 que tem, pelo menos, um grupo ácido pode formar, por exemplo, sais com bases, por exemplo sais minerais tais como sais de metais alcalinos ou alcalinoterrosos, por exemplo sais de sódio, potássio ou magnésio, ou sais com amônia ou uma amina orgânica, tal como morfolina, piperidina, pirrolidina, uma mono-, di- ou tri-alquilamina inferior, por exemplo etil-, dietil-, trietil- ou dimetilpropilamina, ou uma mono-, di- ou tri-hidroxialquilamina inferior, por exemplo mono-, di- ou trietanolamina.

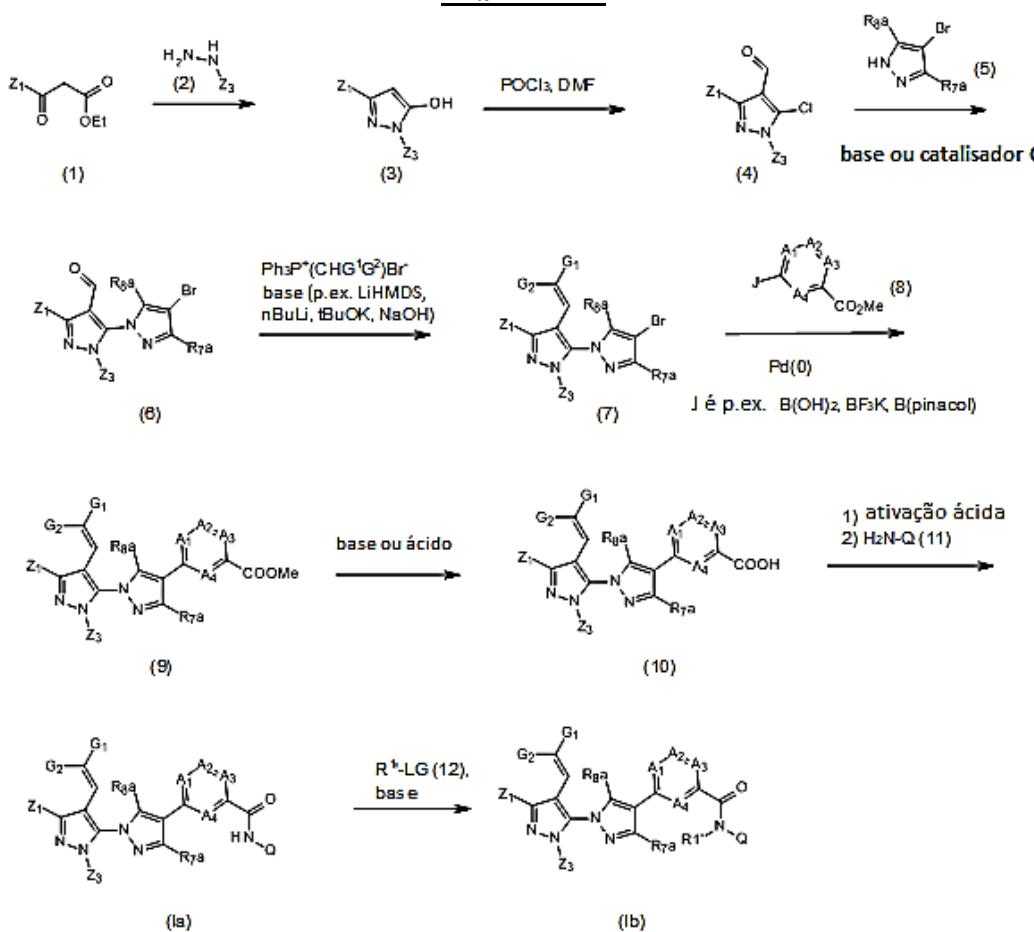
[0080] Os compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, incluem também hidratos que podem ser formados durante a formação de sal.

[0081] Os compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, podem ser preparados por uma variedade de métodos bem conhecidos de um perito na técnica ou como mostrado nos Esquemas 1 a 4. Instruções adicionais dizendo respeito à preparação podem ser encontradas em WO2015/067646, WO2015/150442, WO2015/193218, WO2014/122083 e WO2012/107434.

[0082] Os compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades, podem ser preparados por uma variedade de métodos conhecidos de um perito na técnica ou como mostrado nos Esquemas 1 a 4.

[0083] Por exemplo, os compostos da fórmula (Ia) e (Ib) podem ser preparados de acordo com o Esquema 1.

ESQUEMA 1:

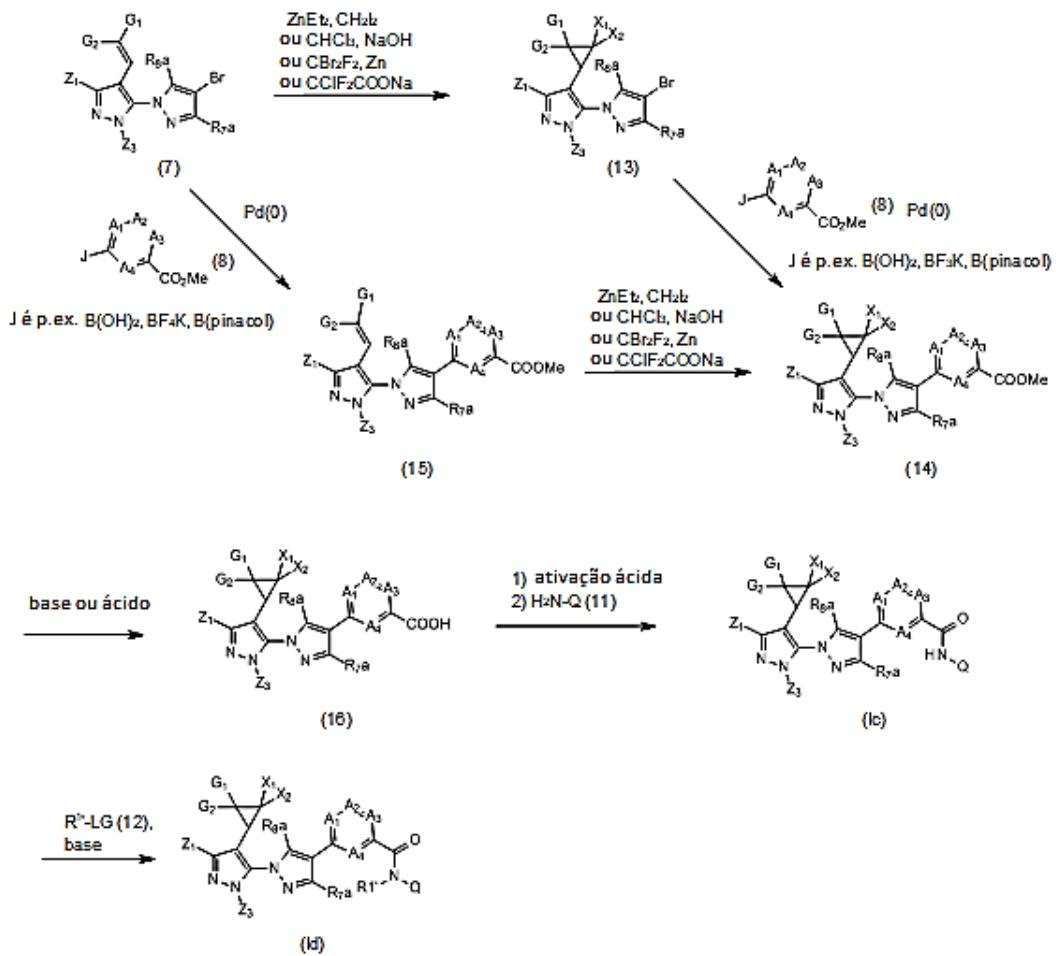


em que R¹, Q, A¹, A², A³, A⁴, R^{7a}, R^{8a}, Z¹ e Z³ são como definidos em qualquer uma das modalidades 1 a 25, G¹ e G² são independentemente selecionados de H, halogênio, alquila-C₁₋₂ ou haloalquila-C₁₋₂, R^{1'} é como R¹ mas não H. Compostos de fórmula (1), (2), (5), (8), (11) ou Ph₃P(CHG¹G²)Br estão disponíveis comercialmente ou são do conhecimento da

literatura de química. Os compostos da fórmula (3) podem ser preparados de acordo com processos descritos, por exemplo, em US5536701. Os compostos da fórmula (4) podem ser preparados de acordo com *Synth. Commun.* **2004**, 34, 1541 (Vilsmeier reaction). Os compostos da fórmula (7) podem ser preparados de acordo com *Org. Lett.* **2014**, 16, 6120 ou WO2012/069948 (Olefinação de Wittig). Os compostos de fórmula (9) podem ser obtidos por acoplamento clássico de Suzuki entre o composto de fórmula (7) e um ácido borônico, éster (por exemplo éster de pinacol) ou trifluoroborato de fórmula (8) como descrito em N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483 ou em G. A. Molander, L. Jean-Gérard, *Org. React.* **2013**, 79, 1 - 316.

[0084] Os compostos das fórmulas (Ic) ou (Id) podem ser preparados de acordo com o Esquema 2.

ESQUEMA 2:

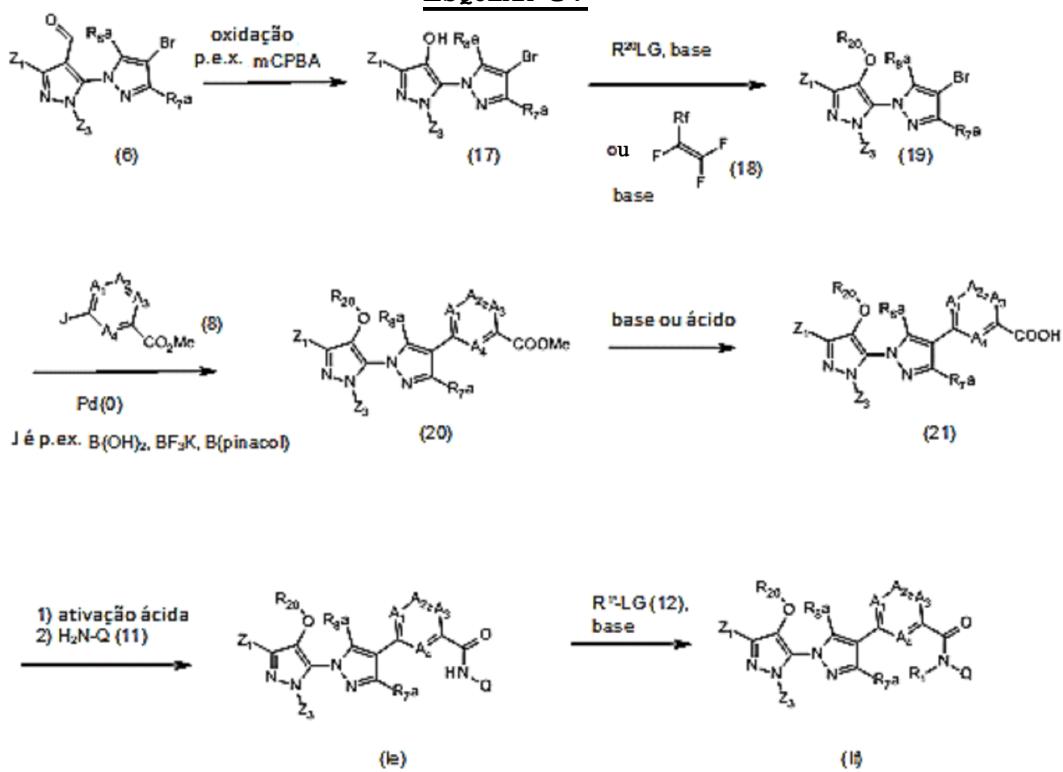


em que R^1 , Q , A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 e Z^3 são como definidos em qualquer uma das modalidades, G^1 e G^2 são independentemente selecionados de H, halogênio, alquila- C_{1-2} ou haloalquila- C_{1-2} , X^1 e X^2 são independentemente selecionados de H, Cl, F ou Br, R^1' é como R^1 mas não H. A preparação de compostos de fórmula (7) é descrita no esquema 1. Os compostos de fórmula (13) ou (14) podem ser preparados a partir de compostos de fórmula (7) ou (15) de acordo com processos conhecidos descritos por exemplo, em WO03097637, *Synthesis* **2015**, 47, 1593 (ZnEt₂, CH₂I₂, reação de Simmons-Smith), WO09024614, *Organometallics*, **2009**, 28, 2646 (CHCl₃, NaOH, TBAB), WO06082001, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 115, 79

(CBr_2F_2 , Zn) ou WO04042845 ($\text{CClF}_2\text{COONa}$). Os compostos de fórmula (14) ou (15) podem ser obtidos por acoplamento clássico de Suzuki entre os compostos de fórmula (13) ou (7) e um ácido borônico, éster (por exemplo éster de pinacol) ou trifluoroborato de fórmula (8) como descrito em N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483 ou em G. A. Molander, L. Jean-Gérard, *Org. React.* **2013**, 79, 1 - 316.

[0085] Os compostos das fórmulas (Ie) ou (If) podem ser preparados de acordo com o Esquema 3.

ESQUEMA 3:



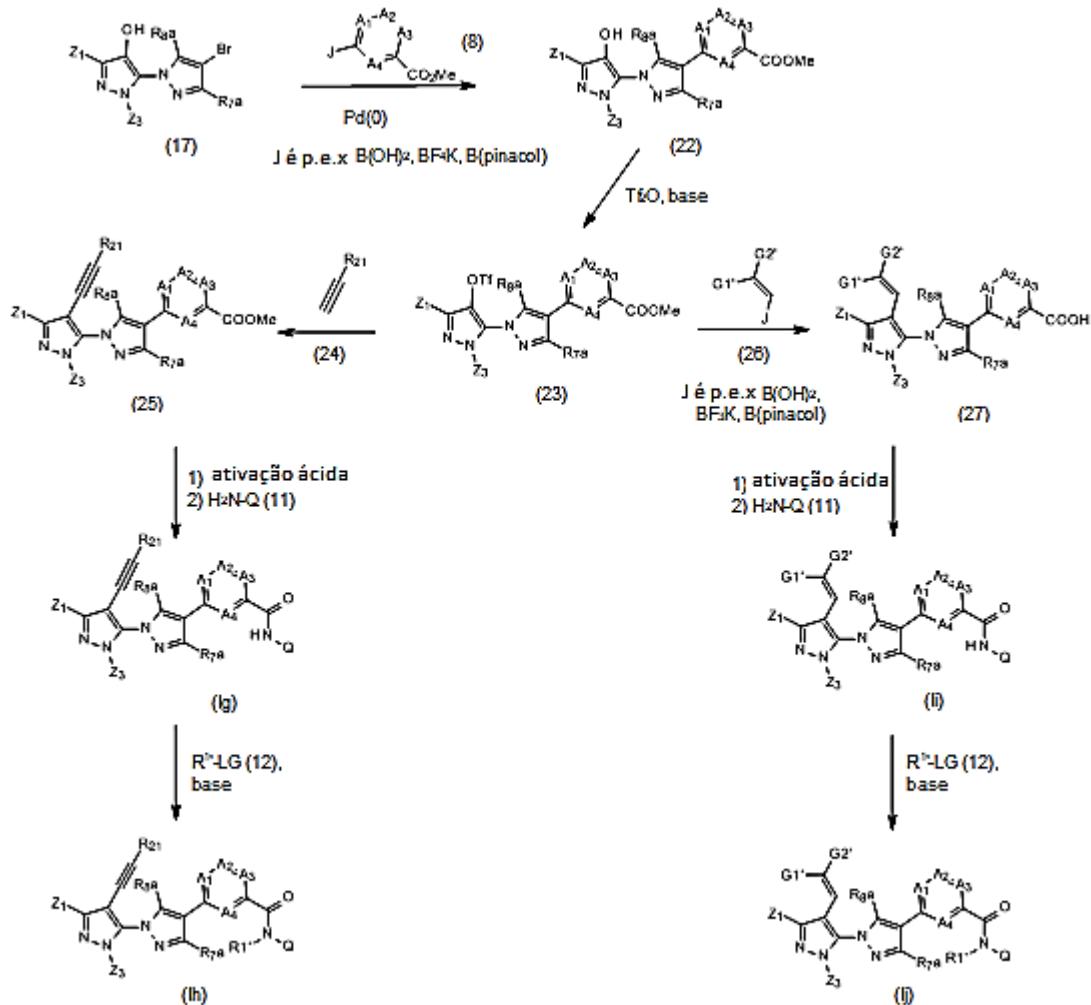
em que R^1 , Q , A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , $\text{R}^{7\alpha}$, $\text{R}^{8\alpha}$, Z^1 e Z^3 são como definidos em qualquer uma das modalidades 1 a 25, $\text{R}^{1'}$ é como R^1 mas não H. R^{20} é alquila- C_{1-3} , haloalquila- C_{1-3} , cicloalquila- C_{3-5} , halocicloalquila- C_{3-5} . Rf é F ou uma alquila- C_{1-3} fluorada, LG

é um grupo de saída como, por exemplo, halogênio, OMs (mesilato), OTs (tosilato), OTf (triflato).

[0086] A preparação de compostos de fórmula (6) é descrita no esquema 1. Os compostos da fórmula (17) podem ser preparados de acordo com processos descritos, por exemplo, em WO07060525 (oxidação Bayer-Villiger). Os compostos de fórmula (19) podem ser obtidos fazendo reagir o composto de fórmula (17) com $R^{20}LG$ ou um composto de fórmula (18) na presença de uma base, tal como NaH, NaHCO₃, Na₂CO₃, DBU num solvente, tal como THF, CH₃CN, DMF, DMA. LG é um grupo de saída, como por exemplo, halogênio, OMs, OTs, OTf. Os compostos de fórmula (20) podem ser obtidos por acoplamento clássico de Suzuki entre compostos de fórmula (19) e um ácido borônico, éster (por exemplo éster de pinacol) ou trifluoroborato de fórmula (8) como descrito em N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483 ou em G. A. Molander, L. Jean-Gérard, *Org. React.* **2013**, 79, 1 - 316.

[0087] Os compostos das fórmulas (Ig), (Ih), (Ii) ou (Ij) podem ser preparados de acordo com o Esquema 4.

ESQUEMA 4:



em que R^1 , Q , A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 e Z^3 são como definidos em qualquer uma das modalidades, G^1 e G^2 são independentemente H ou alquila- C_{1-2} , R^{21} é H ou CH_3 ; R^1' é como R^1 , mas não H.

[0088] A preparação de compostos de fórmula (17) é descrita no esquema 3. Os compostos de fórmula (22) podem ser obtidos por acoplamento clássico de Suzuki entre compostos de fórmula (17) e um ácido borônico, éster ou trifluoroborato de fórmula (8) como descrito em N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483 ou em G. A. Molander, L. Jean-Gérard, *Org. React.* **2013**, 79, 1 - 316. O

composto de fórmula (25) pode ser obtido por acoplamento cruzado de compostos de fórmula (23) e um composto de fórmula (24) (por exemplo, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922, reação de Sonogashira). O composto de fórmula (27) pode ser obtido por acoplamento cruzado de compostos de fórmula (26) com um composto de fórmula (26) (acoplamento Suzuki).

[0089] Um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, pode ser convertido de um modo conhecido per se em outro composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, por substituição de um ou mais substituintes do composto de partida, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, do modo habitual por outro(s) substituinte(s) de acordo com a invenção.

[0090] Dependendo da escolha das condições de reação e materiais de partida que são adequados em cada caso é possível, por exemplo, em um passo de reação substituir somente um substituinte por outro substituinte, de acordo com a invenção, ou uma pluralidade de substituintes pode ser substituída por outros substituintes, de acordo com a invenção no mesmo passo de reação.

[0091] Os sais de compostos da fórmula (I) podem ser preparados de um modo conhecido per se. Assim, por exemplo, sais de adição ácida de compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, são obtidos por tratamento com um ácido adequado ou um reagente permutador iônico adequado e sais com bases são obtidos por tratamento com uma base adequada ou com um reagente permutador iônico adequado.

[0092] Os sais de compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, podem ser convertidos do modo habitual nos compostos livres, sais de adição ácida, por exemplo, por tratamento com um composto básico adequado ou com um reagente permutador iônico adequado e sais com bases, por exemplo, por tratamento com um ácido adequado ou com um reagente permutador iônico adequado.

[0093] Os sais de compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25 podem ser convertidos de um modo conhecido per se em outros sais de compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, sais de adição ácida, por exemplo, em outros sais de adição ácida, por exemplo por tratamento de um sal de ácido inorgânico tal como hidrocloreto com um sal de metal adequado tal como um sal de sódio, bário ou prata, de um ácido, por exemplo com acetato de prata, em um solvente adequado no qual um sal inorgânico que se forma, por exemplo cloreto de prata, seja insolúvel e assim precipite a partir da mistura reacional.

[0094] Dependendo do procedimento ou das condições de reação, os compostos de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, que têm propriedades de formação de sais, podem ser obtidos na forma livre ou na forma de sais.

[0095] Os compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25 e, onde apropriado, os seus tautômeros, em cada caso na forma livre ou na forma de sal, podem estar presentes na forma de um dos estereoisômeros que são possíveis ou como uma mistura destes, por exemplo na forma de estereoisômeros puros, tais como antípodas e/ou

diastereoisômeros, ou como misturas de estereoisômeros, tais como misturas de enantiômeros, por exemplo racematos, misturas de diastereosiômeros ou misturas de racematos, dependendo do número, configuração absoluta e relativa dos átomos de carbono assimétricos que ocorrem na molécula e/ou dependendo da configuração das ligações duplas não aromáticas que ocorrem na molécula; a invenção se relaciona com os estereoisômeros puros e também com todas as misturas de estereoisômeros que são possíveis e é para ser entendida em cada caso neste sentido anteriormente e doravante, mesmo quando os detalhes estereoquímicos não são mencionados especificamente em cada caso.

[0096] As misturas de diastereoisômeros ou misturas de racematos dos compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, na forma livre ou na forma de sal, que podem ser obtidas dependendo de quais os materiais de partida e procedimentos que foram escolhidos, podem ser separadas de um modo conhecido nos diastereoisômeros puros ou racematos com base nas diferenças físico-químicas dos componentes, por exemplo por cristalização fracionada, destilação e/ou cromatografia.

[0097] As misturas de enantiômeros, tais como racematos, que podem ser obtidas de um modo similar, podem ser resolvidas nos antípodas ópticos por métodos conhecidos, por exemplo por recristalização a partir de um solvente opticamente ativo, por cromatografia em adsorventes quirais, por exemplo cromatografia líquida de elevado desempenho (HPLC) em celulose de acetila, com o auxílio de

microrganismos adequados, por clivagem com enzimas imobilizadas, específicas, através da formação de compostos de inclusão, por exemplo usando éteres coroa quirais, onde somente um enantiômero é complexado, ou por conversão em sais diastereoisoméricos, por exemplo por reação de um racemato de produto final básico com um ácido opticamente ativo, tal como um ácido carboxílico, por exemplo ácido canfórico, tartárico ou málico, ou ácido sulfônico, por exemplo ácido canforsulfônico, e separação da mistura de diastereoisômeros que pode ser obtida deste modo, por exemplo por cristalização fracionada com base nas suas diferentes solubilidades, para dar os diastereoisômeros, a partir dos quais o enantiômero desejado pode ser liberado pela ação de agentes adequados, por exemplo agentes básicos.

[0098] Podem ser obtidos diastereoisômeros ou enantiômeros puros, de acordo com a invenção, não só por separação de misturas de estereoisômeros apropriadas, mas também por métodos geralmente conhecidos de síntese diastereosseletiva ou enantiosseletiva, por exemplo levando a cabo o processo de acordo com a invenção com materiais de partida de uma estereoquímica adequada.

[0099] N-óxidos podem ser preparados por reação de um composto de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25 com um agente oxidante adequado, por exemplo o aduto de H_2O_2 /ureia, na presença de um anidrido de ácido, p.ex., anidrido trifluoroacético. Tais oxidações são conhecidas a partir da literatura, por exemplo, a partir de J. Med. Chem., 32 (12), 2561-73, 1989 ou WO 00/15615.

[00100] É vantajoso isolar ou sintetizar em cada caso o estereoisômero, por exemplo, enantiômero ou diastereoisômero, ou mistura de estereoisômeros, por exemplo, mistura de enantiômeros ou mistura de diastereoisômeros, biologicamente mais eficaz se os componentes individuais tiverem uma atividade biológica diferente.

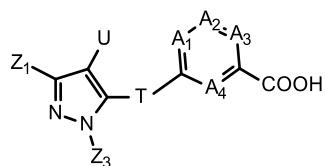
[00101] Os compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25 e, onde apropriado, os seus tautômeros, em cada caso na forma livre ou na forma de sal, podem, se apropriado, ser também obtidos na forma de hidratos e/ou incluir outros solventes, por exemplo aqueles que podem ter sido usados para a cristalização de compostos que estão presentes na forma sólida.

[00102] Os seguintes Exemplos ilustram, mas não limitam, a invenção.

[00103] Os compostos da invenção podem ser distinguidos de compostos conhecidos em virtude da maior eficácia a taxas de aplicação baixas, o que pode ser verificado pelo perito na técnica usando os procedimentos experimentais delineados nos Exemplos, usando taxas de aplicação mais baixas se necessário, por exemplo 50 ppm, 12,5 ppm, 6 ppm, 3 ppm, 1,5 ppm ou 0,8 ppm.

[00104] A presente invenção proporciona também intermediários úteis para a preparação de compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25. Certos intermediários são novos e como tal formam um aspecto adicional da invenção.

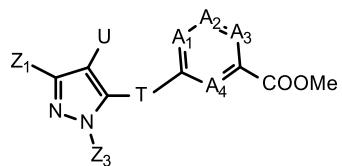
[00105] Um grupo de intermediários novos são compostos da fórmula (II)



(II)

em que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , T , U , Z^1 e Z^3 são como definidos em uma das modalidades 1 a 25. As preferências para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , U , Z^1 e Z^3 são as mesmas que as preferências apresentadas para os substituintes correspondentes de um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25.

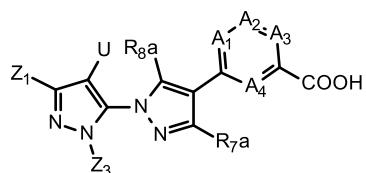
[00106] Outro grupo de intermediários novos são compostos da fórmula (III)



(III)

em que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , U , Z^1 e Z^3 são como definidos em uma das modalidades 1 a 25. As preferências para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , U , Z^1 e Z^3 são as mesmas que as preferências apresentadas para os substituintes correspondentes de um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25.

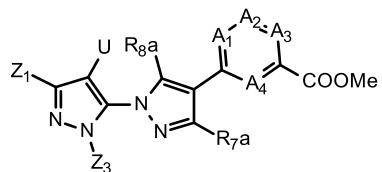
[00107] Um grupo de intermediários novos são compostos da fórmula (IV)



(IV)

em que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , U , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 e Z^3 são como definidos em uma das modalidades 1 a 25. As preferências para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , U , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 e Z^3 são as mesmas que as preferências apresentadas para os substituintes correspondentes de um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25.

[00108] Outro grupo de intermediários novos são compostos da fórmula (V)



(V)

em que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , U , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 e Z^3 são como definidos em uma das modalidades 1 a 25. As preferências para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , U , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 e Z^3 são as mesmas que as preferências apresentadas para os substituintes correspondentes de um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25.

[00109] Os compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, são ingredientes preventivamente e/ou curativamente valiosos na área de controle de pragas, mesmo a baixas taxas de aplicação, que têm um espectro biocida muito favorável e são bem tolerados por espécies de sangue quente, peixes e plantas. Os ingredientes ativos de acordo com a invenção atuam contra todos as etapas de desenvolvimento ou etapas de desenvolvimento individuais de pragas animais normalmente sensíveis, mas também

resistentes, tais como insetos ou representantes da ordem Acarina. A atividade inseticida ou acaricida dos ingredientes ativos, de acordo com a invenção, pode se manifestar diretamente, ou seja, na destruição das pragas, que tem lugar imediatamente ou somente após algum tempo, por exemplo durante a écdise, ou indiretamente, por exemplo em uma taxa de oviposição e/ou eclosão reduzida.

[00110] Exemplos das pragas animais mencionadas acima são:
da ordem *Acarina*, por exemplo,

Acalitus spp, *Aculus* spp, *Acaricalus* spp, *Aceria* spp, *Acarus* *siro*, *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia* spp, *Calipitrimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus* *gallinae*, *Dermatophagoides* spp, *Eotetranychus* spp, *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp, *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus* spp, *Ornithodoros* spp., *Polyphagotarsone* latus, *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta* *oleivora*, *Phytonemus* spp, *Polyphagotarsonemus* spp, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Steneotarsonemus* spp, *Tarsonemus* spp.e *Tetranychus* spp.;

da ordem *Anoplura*, por exemplo,

Haematopinus spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Pemphigus* spp.e *Phylloxera* spp.;

da ordem *Coleoptera*, por exemplo,

Agriotes spp., *Amphimallon* *majale*, *Anomala* *orientalis*, *Anthonomus* spp., *Aphodius* spp, *Astylus* *atromaculatus*, *Ataenius* spp, *Atomaria* *linearis*, *Chaetocnema* *tibialis*, *Cerotoma* spp, *Conoderus* spp, *Cosmopolites* spp., *Cotinis*

nitida, Curculio spp., Cyclocephala spp, Dermestes spp., Diabrotica spp., Diloboderus abderus, Epilachna spp., Eremnus spp., Heteronychus arator, Hypothenemus hampei, Lagria vilosa, Leptinotarsa decemlineata, Lissorhoptrus spp., Liogenys spp, Maecolaspis spp, Maladera castanea, Megascelis spp, Melighetes aeneus, Melolontha spp., Myochrous armatus, Orycaephilus spp., Otiorhynchus spp., Phyllophaga spp, Phlyctinus spp., Popillia spp., Psylliodes spp., Rhyssomatus aubtilis, Rhizopertha spp., Scarabeidae, Sitophilus spp., Sitotroga spp., Somaticus spp, Sphenophorus spp, Sternechus subsignatus, Tenebrio spp., Tribolium spp.e Trogoderma spp.;

da ordem *Diptera*, por exemplo,

Aedes spp., Anopheles spp., Antherigona soccata, Bactrocea oleae, Bibio hortulanus, Bradysia spp, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomyia spp., Culex spp., Cuterebra spp., Dacus spp., Delia spp, Drosophila melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp., Geomyza tripunctata, Glossina spp., Hypoderma spp., Hypobosca spp., Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinella frit, Pegomyia hyoscyami, Phobia spp., Rhagoletis spp., Rivelia quadrifasciata, Scatella spp, Sciara spp., Stomoxys spp., Tabanus spp., Tannia spp.e Tipula spp.;

da ordem *Hemiptera*, por exemplo,

Acanthocoris scabrador, Acrosternum spp, Adelphocoris lineolatus, Amblypelta nitida, Bathycoelia thalassina, Blissus spp, Cimex spp., Clavigralla tomentosicollis,

Creontiades spp, *Distantiella theobroma*, *Dichelops furcatus*,
Dysdercus spp., *Edessa* spp, *Euchistus* spp., *Eurydema*
pulchrum, *Eurygaster* spp., *Halyomorpha halys*, *Horcias*
nobilellus, *Leptocoris* spp., *Lygus* spp, *Margarodes* spp,
Murgantia histrionic, *Neomegalotomus* spp, *Nesidiocoris*
tenuis, *Nezara* spp., *Nysius simulans*, *Oebalus insularis*,
Piesma spp., *Piezodorus* spp, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella*
singularis, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophara* spp., *Thyanta*
spp, *Triatoma* spp., *Vatiga illudens*;

Acyrthosium pismum, *Adalges* spp, *Agalliana ensigera*,
Agonoscena targionii, *Aleurodicus* spp, *Aleurocanthus* spp,
Aleurolobus barodensis, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleyrodes*
brassicae, *Amarasca biguttula*, *Amritodus atkinsoni*,
Aonidiella spp., *Aphididae*, *Aphis* spp., *Aspidiotus* spp.,
Aulacorthum solani, *Bactericera cockerelli*, *Bemisia* spp,
Brachycaudus spp, *Brevicoryne brassicae*, *Cacopsylla* spp,
Cavariella aegopodii Scop., *Ceroplastes* spp., *Chrysomphalus*
aonidium, *Chrysomphalus dictyospermi*, *Cicadella* spp, *Cofana*
spectra, *Cryptomyzus* spp, *Cicadulina* spp, *Coccus hesperidum*,
Dalbulus maidis, *Dialeurodes* spp, *Diaphorina citri*,
Diuraphis noxia, *Dysaphis* spp, *Empoasca* spp., *Eriosoma*
larigerum, *Erythroneura* spp., *Gascardia* spp., *Glycaspis*
brimblecombei, *Hyadaphis pseudobrassicae*, *Hyalopterus* spp,
Hyperomyzus pallidus, *Idioscopus clypealis*, *Jacobiasca*
lybica, *Laodelphax* spp., *Lecanium corni*, *Lepidosaphes* spp.,
Lopaphis erysimi, *Lyogenys maidis*, *Macrosiphum* spp.,
Mahanarva spp, *Metcalfa pruinosa*, *Metopolophium dirhodum*,
Myndus crudus, *Myzus* spp., *Neotoxoptera* sp, *Nephrotettix* spp.,

Nilaparvata spp., *Nippolachnus piri* Mats, *Odonaspis ruthae*, *Oregma lanigera* Zehnter, *Parabemisia myricae*, *Paratriozza cockerelli*, *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Peregrinus maidis*, *Perkinsiella* spp, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp, *Planococcus* spp., *Pseudaulacaspis* spp., *Pseudococcus* spp., *Pseudatomoscelis seriatus*, *Psylla* spp., *Pulvinaria aethiopica*, *Quadraspidiotus* spp., *Quesada gigas*, *Recilia dorsalis*, *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoideus* spp., *Schizaphis* spp., *Sitobion* spp., *Sogatella furcifera*, *Spissistilus festinus*, *Tarophagus Proserpina*, *Toxoptera* spp, *Trialeurodes* spp, *Tridiscus sporoboli*, *Trionymus* spp, *Trioza erytreae*, *Unaspis citri*, *Zygina flammigera*, *Zyginidia scutellaris*, ;

da ordem *Hymenoptera*, por exemplo,

Acromyrmex, *Arge* spp, *Atta* spp., *Cephus* spp., *Diprion* spp., *Diprionidae*, *Gilpinia polytoma*, *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Neodiprion* spp., *Pogonomyrmex* spp, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis* spp.e *Vespa* spp.;

da ordem *Isoptera*, por exemplo,

Coptotermes spp, *Cornitermes cumulans*, *Incisitermes* spp, *Macrotermes* spp, *Mastotermes* spp, *Microtermes* spp, *Reticulitermes* spp.; *Solenopsis geminata*

da ordem *Lepidoptera*, por exemplo,

Acleris spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama argillaceae*, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatalis*, *Archips* spp., *Argyresthia* spp, *Argyrotaenia* spp., *Autographa* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Busseola fusca*,

Cadra cautella, Carposina nippensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Chrysoteuchia topiaria, Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylis spp., Coleophora spp., Colias lesbia, Cosmophila flava, Crambus spp., Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydalima perspectalis, Cydia spp., Diaphania perspectalis, Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Eldana saccharina, Ephestia spp., Epinotia spp., Estigmene acrea, Etiella zinckinella, Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia jaculifera, Grapholita spp., Hedyra nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Herpetogramma spp., Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Lasmopalpus lignosellus, Leucoptera scitella, Lithoclethris spp., Lobesia botrana, Loxostege bifidalis, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Mythimna spp., Noctua spp., Operophtera spp., Orniodes indica, Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Papaipema nebris, Pectinophora gossypiella, Perileucoptera coffeella, Pseudaletia unipuncta, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Pseudoplusia spp., Rachiplusia nu, Richia albicosta, Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Sylepta derogata, Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni, Tuta absoluta, e Yponomeuta spp.;

da ordem *Mallophaga*, por exemplo,

Damalinea spp. e Trichodectes spp.;

da ordem *Orthoptera*, por exemplo,
Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp.,
Leucophaea maderae, Locusta spp., Neocurtilla hexadactyla,
Periplaneta spp., Scapteriscus spp., e Schistocerca spp.;

da ordem *Psocoptera*, por exemplo,
Liposcelis spp.;

da ordem *Siphonaptera*, por exemplo,
Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. e Xenopsylla
cheopis;

da ordem *Thysanoptera*, por exemplo,
Calliothrips phaseoli, Frankliniella spp.,
Heliothripsspp., Hercinothrips spp., Parthenothrips spp.,
Scirtothrips aurantii, Sericothrips variabilis, Taeniothrips
spp., Thrips spp.;

da ordem *Thysanura*, por exemplo, *Lepisma saccharina*.

[00111] Os ingredientes ativos, de acordo com a invenção, podem ser usados para controle, isto é, contenção ou destruição, de pragas do tipo acima mencionado que ocorrem em particular em plantas, especialmente em plantas úteis e plantas ornamentais na agricultura, na horticultura e nas florestas, ou em órgãos, tais como frutos, flores, folhagem, caules, tubérculos ou raízes de tais plantas, e em alguns casos mesmo em órgãos de plantas que são formados em um momento posterior permanecem protegidos contra essas pragas.

[00112] Culturas alvo adequadas são, em particular, cereais, tais como trigo, cevada, centeio, aveia, arroz, milho ou sorgo; beterraba, tal como beterraba-sacarina ou forrageira; fruta, por exemplo fruta pomoidea, fruta com

caroço ou fruta macia, tais como maçãs, peras, ameixas, pêssegos, amêndoas, cerejas ou bagas, por exemplo morangos, framboesas ou amoras; culturas leguminosas, tais como feijão, lentilhas, ervilhas ou soja; culturas oleaginosas, tais como colza, mostarda, papoulas, azeitonas, girassóis, cocos, mamonas, cacau ou amendoins; cucurbitáceas, tais como abóboras, pepinos ou melões; plantas fibrosas, tais como algodão, linho, cânhamo ou juta; frutas cítricas, tais como laranjas, limões, toranjas ou tangerinas; vegetais, tais como espinafre, alface, espargos, repolhos, cenouras, cebolas, tomates, batatas ou pimentões; Lauraceae, tais como abacate, *Cinnamomum* ou cânfora; e também tabaco, nozes, café, berinjelas, cana-de-açúcar, chá, pimenta, videiras, lúpulo, a família das tanchagens, plantas de látex e plantas ornamentais.

[00113] Os ingredientes ativos, de acordo com a invenção, são especialmente adequados para controle de *Aphis craccivora*, *Diabrotica balteata*, *Heliothis virescens*, *Myzus persicae*, *Plutella xylostella* e *Spodoptera littoralis* em culturas de algodão, legumes e hortaliças, milho, arroz e soja. Os ingredientes ativos, de acordo com a invenção, são adicionalmente, especialmente, adequados para controle de *Mamestra* (preferencialmente em legumes e hortaliças), *Cydia pomonella* (preferencialmente em maçãs), *Empoasca* (preferencialmente em legumes e hortaliças, vinhedos), *Leptinotarsa* (preferencialmente em batatas) e *Chilo suppressalis* (preferencialmente em arroz).

[00114] Em um aspecto adicional, a invenção pode se relacionar também com um método de controle de danos em plantas e suas partes por nematódeos parasitários de plantas (nematódeos Endoparasitários, Semiendoparasitários e Ectoparasitários), especialmente nematódeos parasitários de plantas tais como nematódeos do nódulo da raiz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, *Meloidogyne arenaria* e outras espécies de *Meloidogyne*; nematódeos formadores de cistos, *Globodera rostochiensis* e outras espécies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, e outras espécies de *Heterodera*; Nematódeos das galhas de sementes, espécies de *Anguina*; Nematódeos das hastes e foliares, espécies de *Aphelenchoides*; Nematódeos de ferrão, *Belonolaimus longicaudatus* e outras espécies de *Belonolaimus*; Nematódeos dos pinheiros, *Bursaphelenchus xylophilus* e outras espécies de *Bursaphelenchus*; Nematódeos anelados, espécies de *Criconema*, espécies de *Criconemella*, espécies de *Criconemoides*, espécies de *Mesocriconema*; Nematódeos das hastes e bulbos, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* e outras espécies de *Ditylenchus*; Nematódeos furadores, espécies de *Dolichodorus*; Nematódeos espiralados, *Helicotylenchus multicinctus* e outras espécies de *Helicotylenchus*; Nematódeos com bainha, espécies de *Hemicycliophora* e espécies de *Hemicriconemoides*; espécies de *Hirshmanniella*; Nematódeos adaga, espécies de *Hoploaimus*; Nematódeos falsos das galhas radiculares, espécies de *Nacobbus*; Nematódeos em forma de agulha, *Longidorus*

elongatus e outras espécies de *Longidorus*; Nematódeos de lesões radiculares, espécies de *Pratylenchus*; Nematódeos formadores de lesões, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvitatus*, *Pratylenchus goodeyi* e outras espécies de *Pratylenchus*; Nematódeos cavernícolas, *Radopholus similis* e outras espécies de *Radopholus*; Nematódeos reniformes, *Rotylenchus robustus*, *Rotylenchus reniformis* e outras espécies de *Rotylenchus*; espécies de *Scutellonema*; Nematódeos de encurtamento e engrossamento da raiz, *Trichodorus primitivus* e outras espécies de *Trichodorus*, espécies de *Paratrichodorus*; Nematódeos do enfezamento, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* e outras espécies de *Tylenchorhynchus*; Nematódeos dos citrinos, espécies de *Tylenchulus*; Nematódeos em forma de adaga, espécies de *Xiphinema*; e outras espécies de nematódeos parasitários de plantas, tais como *Subanguina spp.*, *Hypsoperine spp.*, *Macroposthonia spp.*, *Melinius spp.*, *Punctodera spp.* e *Quinisulcius spp.*.

[00115] Os compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, podem ter também atividade contra os moluscos. Exemplos dos quais incluem, por exemplo, *Ampullariidae*; *Arion* (*A. ater*, *A. circumscriptus*, *A. hortensis*, *A. rufus*); *Bradybaenidae* (*Bradybaena fruticum*); *Cepaea* (*C. hortensis*, *C. nemoralis*); *Ochlodina*; *Deroceras* (*D. agrestis*, *D. empiricorum*, *D. laeve*, *D. reticulatum*); *Discus* (*D. rotundatus*); *Euomphalia*; *Galba* (*G. trunculata*); *Helicelia* (*H. itala*, *H. obvia*); *Helicidae* (*Helicigona arbustorum*); *Helicodiscus*; *Helix* (*H. aperta*); *Limax* (*L.*

cinereoniger, *L. flavus*, *L. marginatus*, *L. maximus*, *L. tenellus*); Lymnaea; Milax (*M. gagates*, *M. marginatus*, *M. sowerbyi*); Opeas; Pomacea (*P. canaliculata*); Vallonia e Zanitoides.

[00116] O termo “culturas” é para ser entendido como incluindo também plantas de cultura que foram transformadas de tal modo pelo uso de técnicas de DNA recombinante que são capazes de sintetizar uma ou mais toxinas seletivamente atuantes, tais como são conhecidas, por exemplo, de bactérias produtoras de toxinas, especialmente aquelas do gênero *Bacillus*.

[00117] As toxinas que podem ser expressas por tais plantas transgênicas incluem, por exemplo, proteínas inseticidas, por exemplo, proteínas inseticidas de *Bacillus cereus* ou *Bacillus popilliae*; ou proteínas inseticidas de *Bacillus thuringiensis*, tais como δ-endotoxinas, p.ex., Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 ou Cry9C, ou proteínas inseticidas vegetativas (Vip), p.ex., Vip1, Vip2, Vip3 ou Vip3A; ou proteínas inseticidas de bactérias colonizadoras de nematódeos, por exemplo *Photorhabdus spp.* ou *Xenorhabdus spp.*, tais como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas produzidas por animais, tais como toxinas de escorpiões, toxinas de aracnídeos, toxinas de vespas e outras neurotoxinas específicas de insetos; toxinas produzidas por fungos, tais como toxinas de *Streptomyces*, lectinas de plantas, tais como lectinas de ervilha, lectinas de cevada ou lectinas de campânulas brancas; aglutininas; inibidores de proteinases, tais como

inibidores de tripsina, inibidores de serina proteases, inibidores de patatina, cistatina, papaina; proteínas inativadoras de ribossomo (RIP), tais como ricina, RIP de milho, abrina, lufina, saporina ou briodina; enzimas do metabolismo de esteroides, tais como 3-hidroxiesteroide-oxidase,ecdisteroide-UDP-glicosil-transferase, colesterol oxidases, inibidores da ecdisona, HMG-COA-reductase, bloqueadores de canais iônicos, tais como bloqueadores de canais de sódio ou cálcio, esterase do hormônio juvenila, receptores de hormônio diurético, estilbeno sintase, bibenzila sintase, quitinases e glucanases.

[00118] No contexto da presente invenção são para serem entendidas por δ -endotoxinas, por exemplo Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 ou Cry9C, ou proteínas inseticidas vegetativas (Vip), por exemplo Vip1, Vip2, Vip3 ou Vip3A, expressamente também toxinas híbridas, toxinas truncadas e toxinas modificadas. As toxinas híbridas são recombinantemente produzidas por uma nova combinação de diferentes domínios dessas proteínas (ver, por exemplo, WO 02/15701). Toxinas truncadas, por exemplo, uma Cry1Ab truncada, são conhecidas. No caso de toxinas modificadas, um ou mais aminoácidos da toxina ocorrendo naturalmente estão substituídos. Em tais substituições de aminoácidos, preferencialmente sequências de reconhecimento de proteases não naturalmente presentes são inseridas na toxina, tal como, por exemplo, no caso de Cry3A055, uma sequência de reconhecimento da catepsina G é inserida em uma toxina Cry3A (ver WO 03/018810).

[00119] Exemplos de tais toxinas ou plantas transgênicas capazes de sintetizar tais toxinas são divulgados, por exemplo, em EP-A-0 374 753, WO93/07278, WO95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 e WO 03/052073.

[00120] Os processos para a preparação de tais plantas transgênicas são geralmente conhecidos do perito na técnica e são descritos, por exemplo, nas publicações mencionadas acima. Os ácidos desoxirribonucleicos do tipo CryI e a sua preparação são conhecidos, por exemplo, a partir de WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 e WO 90/13651.

[00121] A toxina contida nas plantas transgênicas confere às plantas tolerância a insetos prejudiciais. Tais insetos podem ocorrer em qualquer grupo taxonômico de insetos, mas são especialmente comumente encontrados nos besouros (Coleoptera), insetos de duas asas (Diptera) e mariposas (Lepidoptera).

[00122] São conhecidas plantas transgênicas contendo um ou mais genes que codificam uma resistência inseticida e expressam uma ou mais toxinas, e algumas delas estão comercialmente disponíveis. Exemplos de tais plantas são: YieldGard® (variedade de mais que expressa uma toxina Cry1Ab); YieldGard Rootworm® (variedade de mais que expressa uma toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedade de mais que expressa uma toxina Cry1Ab e uma Cry3Bb1); Starlink® (variedade de mais que expressa uma toxina Cry9C); Herculex I® (variedade de mais que expressa uma toxina Cry1Fa2 e a enzima fosfinotricina-N-acetyltransferase (PAT) para alcançar a tolerância ao herbicida glufosinato de amônio);

NuCOTN 33B® (variedade de algodão que expressa uma toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedade de algodão que expressa uma toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedade de algodão que expressa uma toxina Cry1Ac e uma Cry2Ab); VipCot® (variedade de algodão que expressa um Vip3A e uma toxina Cry1Ab); NewLeaf® (variedade de batata que expressa uma toxina Cry3A); NatureGard ® , Agrisure® GT Advantage (característica tolerante ao glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (característica da broca do milho (CB) Bt11) e Protecta®.

[00123] Exemplos adicionais de tais culturas transgênicas são:

1. **Maíz Bt11** da Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Habit 27, F-31 790 St. Sauveur, França, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* geneticamente modificado que foi tornado resistente ao ataque pela broca europeia do milho (*Ostrinia nubilalis* e *Sesamia nonagrioides*) por expressão transgênica de uma toxina Cry1Ab truncada. O maíz Bt11 expressa também transgenicamente a enzima PAT para alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônia.

2. **Maíz Bt176** da Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Habit 27, F-31 790 St. Sauveur, França, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* geneticamente modificado que foi tornado resistente ao ataque pela broca europeia do milho (*Ostrinia nubilalis* e *Sesamia nonagrioides*) por expressão transgênica de uma toxina Cry1Ab. Maíz Bt176 expressa também transgenicamente a enzima PAT para alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônia.

3. **Maíz MIR604** da Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Habit 27, F-31 790 St. Sauveur, França, número de registro C/FR/96/05/10. Mais que foi tornado resistente a insetos através da expressão transgênica de uma toxina Cry3A modificada. Essa toxina é Cry3A055 modificada por inserção de uma sequência de reconhecimento da catepsina-G-protease. A preparação de tais plantas de maíz transgênicas é descrita em WO 03/018810.

4. **Maíz MON 863** da Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/DE/02/9. MON 863 expressa uma toxina Cry3Bb1 e tem resistência a certos insetos Coleoptera.

5. **Algodão IPC 531** da Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/ES/96/02.

6. **Mais 1507** da Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Mais geneticamente modificado para a expressão da proteína Cry1F de modo a alcançar resistência a certos insetos Lepidoptera e da proteína PAT de modo a alcançar tolerância ao herbicida glufosinato de amônio.

7. **Mais NK603 × MON 810** da Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruxelas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste em variedades de maíz híbrido convencionalmente melhoradas por cruzamento das variedades geneticamente modificadas NK603 e MON 810. O maíz NK603 × MON 810 expressa transgenicamente a proteína CP4 EPSPS, obtida a partir da estirpe CP4 de *Agrobacterium sp.*,

que confere tolerância ao herbicida Roundup® (contém glifosato), e igualmente uma toxina Cry1Ab obtida a partir da *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* que fornece tolerância a certos Lepidoptera, incluindo a broca europeia do milho.

[00124] Culturas transgênicas de plantas resistentes a insetos são também descritas em BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basileia, Suíça) Relatório 2003, (<http://bats.ch>).

[00125] O termo "culturas" é para ser entendido como incluindo também plantas de cultura que foram tão transformadas pelo uso de técnicas de DNA recombinante que são capazes de sintetizar substâncias antipatogênicas tendo uma ação seletiva, tais como, por exemplo, as chamadas "proteínas relacionadas com a patogênese" (PRPs, ver, p.ex., EP-A-0 392 225). Exemplos de tais substâncias antipatogênicas e plantas transgênicas capazes de sintetizar tais substâncias antipatogênicas são conhecidos, por exemplo, a partir de EP-A-0 392 225, WO95/33818 e EP-A-0 353 191. Os métodos de produção de tais plantas transgênicas são, geralmente, conhecidos do perito na técnica e são descritos, por exemplo, nas publicações mencionadas acima.

[00126] As culturas podem ser também modificadas quanto a resistência intensificada a patógenos fúngicos (por exemplo *Fusarium*, *Anthracnose* ou *Phytophthora*), bacterianos (por exemplo *Pseudomonas*) ou virais (por exemplo, vírus do enrolamento das folhas da batata-ira, vírus do vira-cabeça do tomate, vírus do mosaico das cucurbitáceas).

[00127] As culturas incluem também aquelas que têm resistência intensificada a nematódeos, tais como o nematódeo do cisto da soja.

[00128] Culturas que são tolerantes a estresse abiótico incluem aquelas que têm tolerância intensificada à seca, elevado conteúdo de sal, elevada temperatura, frio glacial, geada ou radiação de luz, por exemplo através da expressão de NF-YB ou outras proteínas conhecidas na técnica.

[00129] As substâncias antipatogênicas que podem ser expressas por tais plantas transgênicas incluem, por exemplo, bloqueadores de canais iônicos, tais como bloqueadores de canais de sódio e cálcio, por exemplo as toxinas virais KP1, KP4 ou KP6; estilbeno sintases; bibenzila sintases; quitinases; glucanases; as assim chamadas "proteínas relacionadas com a patogênese" (PRPs; ver, p.ex., EP-A-0 392 225); substâncias antipatogênicas produzidas por microrganismos, por exemplo antibióticos de peptídeos ou antibióticos heterocíclicos (ver, p.ex., WO95/33818) ou fatores de proteína ou polipeptídeo envolvidos na defesa de plantas contra patógenos (chamados "genes de resistência a doenças de plantas", como descrito em WO 03/000906).

[00130] Áreas adicionais de uso das composições de acordo com a invenção são a proteção de bens armazenados e armazéns, e a proteção de matérias-primas, tais como madeira, têxteis, revestimentos de pavimentos ou edifícios, e também no setor da higiene, em especial a proteção de humanos, animais domésticos e gado produtivo contra pragas do tipo mencionado.

[00131] A presente invenção proporciona também um método para controle de pragas (tais como mosquitos e outros vetores de doença; ver também http://www.who.int/malaria/vector_control/irs/en/). Em uma modalidade, o método para controle de pragas compreende aplicação das composições da invenção às pragas alvo, ao seu lócus ou a uma superfície ou substrato por pincelamento, rolamento, pulverização, espalhamento ou imersão. A título de exemplo, uma aplicação por IRS (pulverização residual interior) em uma superfície tal como uma superfície de parede, teto ou chão é contemplada pelo método da invenção. Em outra modalidade é contemplada a aplicação de tais composições a um substrato tal como um material não tecido ou tecido na forma (ou que pode ser usado na fabricação) de malhas, roupas, roupas de cama, cortinas e tendas.

[00132] Em outra modalidade, o método para controle de tais pragas compreende aplicação de uma quantidade eficaz em termos pesticidas das composições da invenção às pragas alvo, ao seu lócus ou a uma superfície ou substrato de modo a proporcionar atividade pesticida residual eficaz na superfície ou substrato. Tal aplicação pode ser feita por pincelamento, rolamento, pulverização, espalhamento ou imersão da composição pesticida da invenção. A título de exemplo, uma aplicação por IRS em uma superfície tal como uma superfície de parede, teto ou chão é contemplada pelo método da invenção de modo a proporcionar uma atividade pesticida residual eficaz na superfície. Em outra modalidade é contemplada a aplicação de tais composições para o controle

residual de pragas em um substrato tal como um material tecido na forma (ou que pode ser usado na fabricação) de malhas, roupas, roupas de cama, cortinas e tendas.

[00133] Os substratos incluindo não tecidos, tecidos ou malhas a serem tratadas podem ser feitos de fibras naturais tais como algodão, ráfia, juta, linho, sisal, urdume simples, ou lã, ou de fibras sintéticas tais como poliamida, poliéster, polipropileno, poliacrilonitrila ou similares. Os poliésteres são particularmente adequados. Os métodos de tratamento de têxteis são conhecidos, p.ex., WO 2008/151984, WO 2003/034823, US 5631072, WO 2005/64072, WO2006/128870, EP 1724392, WO2005113886 ou WO 2007/090739.

[00134] Áreas adicionais de uso das composições, de acordo com a invenção, são a área de injeção de árvores/tratamento de troncos para todas as árvores ornamentais, bem como todos os tipos de árvores de fruto e de frutos secos.

[00135] Na área de injeção de árvores/tratamento de troncos, os compostos, de acordo com a presente invenção, são especialmente adequados contra insetos perfuradores da madeira da ordem *Lepidoptera* como mencionado acima e da ordem *Coleoptera*, especialmente contra perfuradores da madeira listados nas seguintes tabelas A e B:

Tabela A. Exemplos de perfuradores da madeira exóticos de importância econômica.

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura
		Infestada
Buprestidae	<i>Agrilus planipennis</i>	Freixo

Cerambycidae	<i>Anoplura</i>	Árvores folhosas
	<i>glabripennis</i>	
	<i>Xylosandrus</i>	Árvores folhosas
	<i>crassiusculus</i>	
Scolytidae	<i>X. mutilatus</i>	Árvores folhosas
	<i>Tomicus piniperda</i>	Coníferas

Tabela B. Exemplos de perfuradores da madeira nativos de importância econômica.

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
	<i>Agrilus anxius</i>	Bétula
	<i>Agrilus politus</i>	Salgueiro, Ácer
	<i>Agrilus sayi</i>	Arbusto-de-Sebo, Comptônia
	<i>Agrilus vittaticollis</i>	Maçã, Pera, Arando, Sorva, Espinheiro-alvar
	<i>Chrysobothris femorata</i>	Maçã, Damasco, Faia, Bôrdo, Cereja,
Buprestidae		Castanha, Groselha, Olmo, Espinheiro-alvar, Agreira, Hicória, Castanha-da-Índia, Tília, Ácer, Sorveira-dos-Passarinhos, Carvalho, Noz-pecã, Pera, Pêssego, Caqui, Ameixa, Álamo, Marmelo,

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
	<i>Redbud,</i>	<i>Sorva,</i>
	<i>Sicômoro,</i>	<i>Noz,</i>
	<i>Salgueiro</i>	
	<i>Texania campestris</i>	<i>Tília, Faia, Ácer,</i>
		<i>Carvalho, Sicômoro,</i>
		<i>Salgueiro, Álamo-</i>
		<i>amarelo</i>
	<i>Goes pulverulentus</i>	<i>Faia, Olmo, Carvalho de</i>
		<i>Nuttall, Salgueiro,</i>
		<i>Carvalho-negro,</i>
		<i>Carvalho Cherrybark,</i>
		<i>Carvalho de água,</i>
		<i>Sicômoro</i>
	<i>Goes tigrinus</i>	<i>Carvalho</i>
	<i>Neoclytus</i>	<i>Freixo, Hicória,</i>
	<i>acuminatus</i>	<i>Carvalho, Noz, Bétula,</i>
Cerambycidae		<i>Faia, Ácer, Ostrya</i>
		<i>Oriental, Corniso,</i>
		<i>Caqui, Redbud,</i>
		<i>Azevinho, Agreira,</i>
		<i>Robínia, Espinheiro-da-</i>
		<i>Virgínia, Álamo-</i>
		<i>amarelo, Castanha,</i>
		<i>Laranja-dos-Osages,</i>
		<i>Sassafrás, Lilás, Mogno</i>
		<i>da Montanha, Pera,</i>

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
		Cereja, Ameixa, Pêssego, Maçã, Olmo, Tília, Âmbar Líquido
	<i>Neoptychodes trilineatus</i>	Figo, Amieiro, Amora, Salgueiro, <i>Netleaf hackberry</i>
	<i>Oberea ocellata</i>	Sumagre, Maçã, Pêssego, Ameixa, Pera, Groselha, Amora-silvestre
	<i>Oberea tripunctata</i>	Corniso, Viburno, Olmo, Sorrel, Mirtilo, Rododendro, Azálea, Louro, Álamo, Salgueiro, Amora
	<i>Oncideres cingulata</i>	Hicória, Noz-pecã, Caqui, Olmo, Sorrel, Tília, Espinheiro-da-Virgínia, Corniso, Eucalipto, Carvalho, Agreira, Ácer, Árvores de Fruto
	<i>Saperda calcarata</i>	Álamo
	<i>Strophiona nitens</i>	Castanha, Carvalho, Hicória, Noz, Faia, Ácer

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
	<i>Corthylus columbianus</i>	Ácer, Carvalho, Álamo-amarelo, Faia, Bordo-negundo, Sicômoro, Bétula, Tília, Castanha, Olmo
	<i>Dendroctonus frontalis</i>	Pinho
	<i>Dryocoetes betulae</i>	Bétula, Âmbar Líquido, Cerejeira brava, Faia, Pera
	<i>Monarthrum fasciatum</i>	Carvalho, Ácer, Bétula, Castanha, Âmbar
Scolytidae		líquido, Goma azeda, Álamo, Hicória, Mimosa, Maçã, Pêssego, Pinho
	<i>Phloeotribus liminaris</i>	Pêssego, Cereja, Ameixa, Cereja Preta, Olmo, Amora, Freixo da montanha
	<i>Pseudopityophthorus pruinosus</i>	Carvalho, Faia americana, Cereja preta, Ameixa de Chickasaw, Castanha, Ácer, Hicória, Carpino, Ostrya

Família	Espécie	Hospedeiro ou Cultura Infestada
	<i>Paranthrene</i>	Carvalho, Castanha
	<i>simulans</i>	americana
	<i>Sannina</i>	Caqui
	<i>uroceriformis</i>	
	<i>Synanthedon</i>	Pêssego, Ameixa,
	<i>exitiosa</i>	Nectarina, Cereja,
		Damasco, Amêndoas,
		Cereja preta
	<i>Synanthedon</i>	Pêssego, Ameixa,
	<i>pictipes</i>	Cereja, Faia, Cereja
		preta
Sesiidae	<i>Synanthedon</i>	Tupelo
	<i>rubrofascia</i>	
	<i>Synanthedon scitula</i>	Corniso, Noz-pecã,
		Hicória, Carvalho,
		Castanha, Faia, Bétula,
		Cereja Preta, Olmo,
		Freixo da montanha,
		Viburno, Salgueiro,
		Maçã, Nêspora,
		<i>Ninebark</i> , Loureiro
	<i>Vitacea</i>	Uvas
	<i>polistiformis</i>	

[00136] No setor da higiene, as composições de acordo com a invenção são ativas contra ectoparasitas tais como carapatos duros, carapatos moles, ácaros causadores de

sarnas, ácaros trombiculídeos, moscas (mordedoras e lambedoras), larvas de moscas parasitárias, piolhos, piolhos do cabelo, piolhos de pássaros e pulgas.

[00137] Exemplos de tais parasitas são:

Da ordem *Anoplurida*: *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp.e *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..

Da ordem *Mallophagida*: *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp.e *Felicola* spp..

Da ordem *Diptera* e das subordens *Nematocerina* e *Brachycerina*, por exemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp.e *Melophagus* spp..

Da ordem *Siphonapterida*, por exemplo *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

Da ordem *Heteropterida*, por exemplo *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Da ordem *Blattarida*, por exemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattelagermanica* e *Supella* spp..

Da subclasse *Acaria* (*Acarida*) e das ordens *Meta-* e *Mesostigmata*, por exemplo *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius*

spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp.e *Varroa* spp..

Das ordens *Actinedida* (*Prostigmata*) e *Acaridida* (*Astigmata*), por exemplo *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergatess* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp.e *Laminosioptes* spp..

[00138] As composições, de acordo com a invenção, são também adequadas para proteção contra infestações por insetos no caso de materiais tais como madeira, têxteis, plásticos, adesivos, colas, tintas, papel e cartão, couro, revestimentos para pavimentos e prédios.

[00139] As composições, de acordo com a invenção, podem ser usadas, por exemplo, contra as seguintes pragas: besouros tais como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinuspecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthesrugicollis*, espec. de *Xyleborus*, espec. de *Tryptodendron*, *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, espec. de *Sinoxylon* e *Dinoderus minutus*, e também himenópteros tais como *Sirex juvencus*,

Urocerus gigas, *Urocerus gigas taignus* e *Urocerus augur*, e térmitas tais como *Kalotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis* e *Coptotermes formosanus*, e peixinhos-de-prata tais como *Lepisma saccharina*.

[00140] Em um aspecto, a invenção se relaciona também, portanto, com composições pesticidas tais como concentrados emulsificáveis, concentrados em suspensão, microemulsões, dispersíveis em óleo, soluções diretamente pulverizáveis ou diluíveis, pastas espalháveis, emulsões diluídas, pós solúveis, pós dispersíveis, pós molháveis, poeiras, grânulos ou encapsulações em substâncias poliméricas, que compreendem - pelo menos - um dos ingredientes ativos de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25 e que são para serem selecionadas para se ajustarem aos objetivos pretendidos e às circunstâncias prevalecentes. Em estas composições, o ingrediente ativo é empregue em forma pura, um ingrediente ativo sólido, por exemplo, em um tamanho específico das partículas, ou, preferencialmente, em conjunto com - pelo menos - um dos auxiliares convencionalmente usados na técnica da formulação, tais como extensores, por exemplo solventes ou transportadores sólidos, ou tais como compostos tensoativos (surfatantes).

[00141] Exemplos de solventes adequados são hidrocarbonetos aromáticos não hidrogenados ou parcialmente hidrogenados, preferencialmente as frações C₈ a C₁₂ de

alquilbenzenos, tais como misturas de xileno, naftalenos alquilados ou tetra-hidronaftaleno, hidrocarbonetos alifáticos ou cicloalifáticos, tais como parafinas ou ciclohexano, álcoois, tais como etanol, propanol ou butanol, glicóis e seus éteres e ésteres tais como propilenoglicol, éter de dipropilenoglicol, etilenoglicol ou éter de monometila de etilenoglicol ou éter de monoetila de etilenoglicol, cetonas, tais como ciclo-hexanona, isoforona ou álcool de diacetona, solventes fortemente polares, tais como N-metilpirrolid-2-ona, sulfóxido de dimetila ou N,N-dimetilformamida, água, óleos vegetais epoxidados ou não epoxidados, tais como óleo de colza, rícino, coco ou soja epoxidado ou não epoxidado, e óleos de silicone.

[00142] Transportadores sólidos que são usados por exemplo para poeiras e pós dispersíveis são, em regra, minerais naturais triturados tais como calcita, talco, caulim, montmorilonita ou atapulgita. Para melhorar as propriedades físicas é também possível adicionar sílicas altamente dispersíveis ou polímeros absorvíveis altamente dispersíveis. Transportadores absorvíveis adequados para grânulos são tipos porosos, tais como pedra-pomes, brita de tijolo, sepiolita ou bentonita, e materiais transportadores não absorvíveis adequados são calcita ou areia. Adicionalmente pode ser usado um grande número de materiais granulados de natureza orgânica ou inorgânica, em particular dolomita ou resíduos pulverizados de plantas.

[00143] Os compostos tensoativos adequados são, dependendo do tipo do ingrediente ativo a ser formulado, surfatantes

não iônicos, catiônicos e/ou aníônicos ou misturas de surfatantes que tenham boas propriedades emulsificantes, dispersantes e molhantes. Os surfatantes mencionados em baixo são somente para serem considerados como exemplos; um grande número de surfatantes adicionais que são convencionalmente usados na técnica de formulação e adequados de acordo com a invenção é descrito na literatura relevante.

[00144] Surfatantes não iônicos adequados são, especialmente, derivados de éter de poliglicol de álcoois alifáticos ou cicloalifáticos, de ácidos graxos saturados ou insaturados ou de fenóis de alquila que podem conter aproximadamente 3 a aproximadamente 30 grupos éter de glicol e aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono no radical de hidrocarboneto (ciclo)alifático ou aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono na fração de alquila dos fenóis de alquila. São também adequados adutos de óxido de polietileno solúveis em água com polipropilenoglicol, etilenodiaminopolipropilenoglicol ou alquilpolipropilenoglicol tendo 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono na cadeia de alquila e aproximadamente 20 a aproximadamente 250 grupos éter de etilenoglicol e aproximadamente 10 a aproximadamente 100 grupos éter de propilenoglicol. Normalmente, os compostos acima mencionados contêm 1 a aproximadamente 5 unidades de etilenoglicol por unidade de propilenoglicol. Exemplos que podem ser mencionados são nonilfenoxipolietoxietanol, éter de poliglicol de óleo de rícino, adutos de

polipropilenoglicol/óxido de polietileno, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenoglicol ou octilfenoxipolietoxietanol. São também adequados ésteres de ácidos graxos de polioxietileno sorbitana, tais como trioleato de polioxietileno sorbitana.

[00145] Os surfatantes catiônicos são, especialmente, sais de amônio quaternário que têm, geralmente, pelo menos um radical alquila de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C como substituintes e como substituintes adicionais radicais de alquila inferior ou hidroxialquila ou benzila (não halogenados ou halogenados). Os sais estão, preferencialmente, na forma de haletos, metilsulfatos ou etilsulfatos. Exemplos são cloreto de esteariltrimetilamônio e brometo de benzilbis(2-cloroetil)etilamônio.

[00146] Exemplos de surfatantes aniónicos adequados são sabões solúveis em água ou compostos tensoativos sintéticos solúveis em água. Exemplos de sabões apropriados são os sais de metais alcalinos, alcalinoterrosos ou de amônio (não substituídos ou substituídos), de ácidos graxos com aproximadamente 10 a aproximadamente 22 átomos de C, tais como os sais de sódio ou potássio do ácido oleico ou esteárico, ou de misturas de ácidos graxos naturais que são obteníveis, por exemplo, a partir de óleo de coco ou pinho; tem de ser feita também menção aos tauratos de metila de ácidos graxos. No entanto, os surfatantes sintéticos são usados mais frequentemente, em particular sulfonatos graxos, sulfatos graxos, derivados de benzimidazol sulfonados ou sulfonatos de alquilarila. Em regra, os sulfonatos graxos e

sulfatos graxos estão presentes como sais de metais alcalinos, alcalinoterrosos ou de amônio (substituídos ou não substituídos), e têm geralmente um radical alquila de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C, a alquila também para ser entendida como incluindo a fração de alquila de radicais acila; exemplos que podem ser mencionados são os sais de sódio ou cálcio do ácido lignossulfônico, do éster dodecilsulfúrico ou de uma mistura de sulfatos de álcool graxo preparada a partir de ácidos graxos naturais. Este grupo inclui também os sais dos ésteres sulfúricos e ácidos sulfônicos de adutos de óxido de etileno/álcool graxo. Os derivados de benzimidazol sulfonados contêm preferencialmente 2 grupos sulfonila e um radical de ácido graxo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C. Exemplos de alquilarilsulfonatos são os sais de sódio, cálcio ou trietanolamônio do ácido decilbenzenossulfônico, do ácido dibutilnaftalenossulfônico ou de um condensado de ácido naftalenossulfônico/formaldeído. São também possíveis, além do mais, fosfatos adequados, tais como sais do éster fosfórico de um aduto de p-nonilfenol/(4-14)óxido de etileno, ou fosfolipídeos.

[00147] Em regra, as composições compreendem 0,1 a 99%, especialmente 0,1 a 95%, de ingrediente ativo e 1 a 99,9%, especialmente 5 a 99,9%, de pelo menos um adjuvante sólido ou líquido, sendo possível em regra que 0 a 25%, especialmente 0,1 a 20%, da composição consista em surfatantes (significando % em cada caso percentagem em peso). Ao passo que as composições concentradas tendem a ser

preferenciais para bens comerciais, o consumidor final usa em regra composições diluídas que têm concentrações do ingrediente ativo substancialmente mais baixas.

[00148] Tipicamente, uma formulação de pré-mistura para aplicação foliar compreende 0,1 a 99,9%, especialmente 1 a 95%, dos ingredientes desejados, e 99,9 a 0,1%, especialmente 99 a 5%, de um adjuvante sólido ou líquido (incluindo, por exemplo, um solvente tal como a água), onde os auxiliares podem ser um surfatante em uma quantidade de 0 a 50%, especialmente 0,5 a 40%, com base na formulação de pré-mistura.

[00149] Normalmente, uma formulação de mistura de tanque para aplicação no tratamento de sementes compreende 0,25 a 80%, especialmente 1 a 75%, dos ingredientes desejados, e 99,75 a 20%, especialmente 99 a 25%, de auxiliares sólidos ou líquidos (incluindo, por exemplo, um solvente tal como a água), onde os auxiliares podem ser um surfatante em uma quantidade de 0 a 40%, especialmente 0,5 a 30%, com base na formulação de mistura de tanque.

[00150] Tipicamente, uma formulação de pré-mistura para aplicação no tratamento de sementes compreende 0,5 a 99,9%, especialmente 1 a 95%, dos ingredientes desejados, e 99,5 a 0,1%, especialmente 99 a 5%, de um adjuvante sólido ou líquido (incluindo, por exemplo, um solvente tal como a água), onde os auxiliares podem ser um surfatante em uma quantidade de 0 a 50%, especialmente 0,5 a 40%, com base na formulação de pré-mistura.

[00151] Ao passo que os produtos comerciais serão, preferencialmente, formulados como concentrados (p.ex., composição de pré-mistura (formulação)), o usuário final empregará normalmente formulações diluídas (p.ex., composição de mistura de tanque).

[00152] Formulações de pré-mistura preferenciais para o tratamento de sementes são concentrações em suspensão aquosas. A formulação pode ser aplicada às sementes usando técnicas e máquinas de tratamento convencionais, tais como técnicas de leito fluidizado, o método do moinho de cilindros, depuradores de sementes rotoestáticos, e revestidores de tambor. Outros métodos, tais como leitos de jorro, podem ser também úteis. As sementes podem ser pré-dimensionadas antes do revestimento. Após revestimento, as sementes são tipicamente secas e depois transferidas para uma máquina de dimensionamento para dimensionamento. Tais procedimentos são conhecidos na técnica.

[00153] Em geral, as composições de pré-mistura da invenção contêm 0,5 a 99,9, especialmente de 1 a 95, vantajosamente de 1 a 50%, em massa, dos ingredientes desejados, e 99,5 a 0,1, especialmente de 99 a 5%, em massa, de um adjuvante sólido ou líquido (incluindo, por exemplo, um solvente tal como água), onde os auxiliares (ou adjuvante) podem ser um surfatante em uma quantidade de 0 a 50, especialmente 0,5 a 40%, em massa, com base na massa da formulação de pré-mistura.

[00154] Exemplos de tipos de formulação foliar para composições de pré-mistura são:

GR: Grânulos

WP: pós molháveis

WG: grânulos dispersíveis em água (pós)

SG: grânulos solúveis em água

SL: concentrados solúveis

EC: concentrado emulsificável

EW: emulsões, óleo em água

ME: microemulsão

SC: concentrado aquoso em suspensão

CS: suspensão aquosa de cápsulas

OD: concentrado em suspensão à base de óleo e

SE: suspoemulsão aquosa.

Ao passo que exemplos de tipos de formulação de composições de pré-mistura para tratamento de sementes são:

WS: pós molháveis para pasta de tratamento de sementes

LS: solução para tratamento de sementes

ES: emulsões para tratamento de sementes

FS: concentrado em suspensão para tratamento de sementes

WG: grânulos dispersíveis em água e

CS: suspensão aquosa de cápsulas.

[00155] Exemplos de tipos de formulação adequados para composições de mistura de tanque são soluções, emulsões diluídas, suspensões, ou uma sua mistura, e poeiras.

[00156] As composições preferenciais são compostas em particular como se segue (% = percentagem em peso):

Concentrados emulsificáveis:

ingrediente ativo: 1 a 95%, preferencialmente 5 a 20%

surfatante: 1 a 30%, preferencialmente 10 a 20%

solvente: 5 a 98%, preferencialmente 70 a 85%

Poeiras:

ingrediente ativo: 0,1 a 10%, preferencialmente 0,1 a 1%

transportador 99,9 a 90%, preferencialmente 99,9 a

sólido: 99%

Concentrados em suspensão:

ingrediente ativo: 5 a 75%, preferencialmente 10 a 50%

água: 94 a 24%, preferencialmente 88 a 30%

surfatante: 1 a 40%, preferencialmente 2 a 30%

Pós molháveis:

ingrediente ativo: 0,5 a 90%, preferencialmente 1 a 80%

surfatante: 0,5 a 20%, preferencialmente 1 a 15%

transportador 5 a 99%, preferencialmente 15 a 98%

sólido:

Granulados:

ingrediente ativo: 0,5 a 30%, preferencialmente 3 a 15%

transportador 99,5 a 70%, preferencialmente 97 a

sólido: 85%

Exemplos:

[00157] Os seguintes exemplos, de acordo com a modalidade 1, podem ser preparados de acordo com os métodos descritos aqui ou de acordo com métodos conhecidos.

EXPERIMENTAL

[00158] Os seguintes exemplos se destinam a ilustrar a invenção e não são para serem interpretados como sendo suas limitações.

[00159] “Pf” significa ponto de fusão em °C. As medições por ¹H RMN foram registradas em um espectrômetro Brucker 400 MHz, os desvios químicos são dados em ppm em relação a um padrão de TMS. Os espectros foram medidos nos solventes deuterados como indicado.

LC MS Método A: Padrão:

[00160] Os espectros foram registrados em um Espectrômetro de Massa da Waters (Espectrômetro de massa de quadripolo simples SQD ou ZQ) equipado com uma fonte de eletropulverização (Polaridade: íons positivos ou negativos, Capilar: 3,00 kV, Gama do cone: 30-60 V, Extrator: 2,00 V, Temperatura da Fonte: 150 °C, Temperatura de Dessolvatação: 350 °C, Fluxo do Gás no Cone: 0 L/h, Fluxo de Gás de Dessolvatação: 650 L/h, Gama de massas: 100 a 900 Da) e um UPLC Acquity da Waters: Bomba binária, compartimento da coluna aquecido e detector de arranjo de diódos. Desgaseificador de solvente, bomba binária, compartimento da coluna aquecido e detector de arranjo de diódos. Coluna: UPLC HSS T3 da Waters, 1,8 µm, 30 x 2,1 mm, Temp: 60 °C, Gama de comprimentos de onda do DAD (nm): 210 a 500, Gradiente de Solventes: A = água + MeOH a 5% + HCOOH a 0,05%, B = Acetonitrila + HCOOH a 0,05%: gradiente: gradiente: 0 min B a 0%, A a 100%; 1,2-1,5 min B a 100%; Fluxo (mL/min) 0,85.

LC MS Método B: Padrão longo:

[00161] Os espectros foram registrados em um Espectrômetro de Massa da Waters (Espectrômetro de massa de quadripolo simples SQD ou ZQ) equipado com uma fonte de

eletropulverização (Polaridade: íons positivos ou negativos, Capilar: 3,00 kV, Gama do cone: 30-60 V, Extrator: 2,00 V, Temperatura da Fonte: 150 °C, Temperatura de Dessolvatação: 350 °C, Fluxo do Gás no Cone: 0 L/h, Fluxo de Gás de Dessolvatação: 650 L/h, Gama de massas: 100 a 900 Da) e um UPLC Acquity da Waters: Bomba binária, compartimento da coluna aquecido e detector de arranjo de diódos. Desgaseificador de solvente, bomba binária, compartimento da coluna aquecido e detector de arranjo de diódos. Coluna: UPLC HSS T3 da Waters, 1,8 µm, 30 x 2,1 mm, Temp: 60 °C, Gama de comprimentos de onda do DAD (nm): 210 a 500, Gradiente de Solventes: A = água + MeOH a 5% + HCOOH a 0,05%, B = Acetonitrila + HCOOH a 0,05%: gradiente: gradiente: 0 min B a 0%, A a 100%; 2,7-3,0 min B a 100%; Fluxo (mL/min) 0,85.

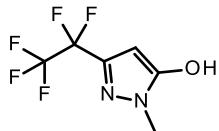
LC MS Método C: Não polar:

[00162] Os espectros foram registrados em um Espectrômetro de Massa da Waters (Espectrômetro de massa de quadripolo simples SQD ou ZQ) equipado com uma fonte de eletropulverização (Polaridade: íons positivos ou negativos, Capilar: 3,00 kV, Gama do cone: 30-60 V, Extrator: 2,00 V, Temperatura da Fonte: 150 °C, Temperatura de Dessolvatação: 350 °C, Fluxo do Gás no Cone: 0 L/h, Fluxo de Gás de Dessolvatação: 650 L/h, Gama de massas: 100 a 900 Da) e um UPLC Acquity da Waters: Bomba binária, compartimento da coluna aquecido e detector de arranjo de diódos. Desgaseificador de solvente, bomba binária, compartimento da coluna aquecido e detector de arranjo de diódos. Coluna:

UPLC HSS T3 da Waters, 1,8 μ m, 30 x 2,1 mm, Temp: 60 °C, Gama de comprimentos de onda do DAD (nm): 210 a 500, Gradiente de Solventes: A = água + MeOH a 5% + HCOOH a 0,05%, B = Acetonitrila + HCOOH a 0,05%: gradiente: gradiente: 0 min B a 40%, A a 60%; 1,2-1,5 min B a 100%; Fluxo (mL/min) 0,85.

Exemplo 1: 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida.

a) Preparação de 2-Metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-ol

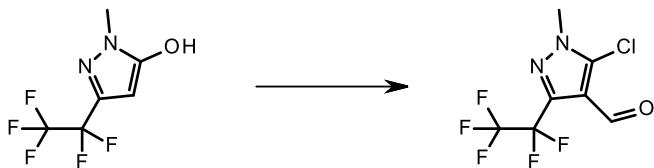


[00163] Uma solução de 4,4,5,5,5-pentafluoro-3-oxo-pentanoato de etila (30 g, 128 mmol) e metil-hidrazina (6,2 g, 135 mmol) em 120 mL de etanol foi agitada à temperatura ambiente durante a noite sob árgon, a mistura reacional foi então aquecida a 60 °C durante 24 h para ter uma conversão completa. O solvente foi evaporado sob vácuo e o resíduo purificado por cromatografia flash para dar 2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-ol como um sólido bege.

^1H RMN (400Mhz, DMSO- d_6) δ
ppm 3,60 (s, 3H) 5,71 (s, 1H) 11,70 (s, 1H) .

LC-MS (Método B): $t_{\text{R}}=1,03$ min, $m/z=215$ [M-1], 217 [M+1].

b) Preparação de 5-Cloro-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldeído

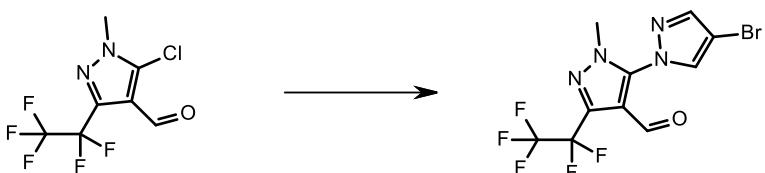


[00164] Sob árgon e a 0 °C, POCl_3 (16,3 mL, 175 mmol) foi cuidadosamente adicionado gota a gota a 2,5 mL de N,N-dimetilformamida. A esta mistura reacional foi adicionado 2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-3-ol (5 g, 23,1 mmol), a mistura foi então aquecida a 100 °C durante 18 h. Arrefeceu-se então a mistura reacional para a TA e verteu-se lentamente numa solução aquosa de hidrogenocarbonato de sódio, extraiu-se a solução três vezes com acetato de etila, secou-se sobre sulfato de magnésio e evaporou-se sob vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia flash para dar 5-cloro-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-4-carbaldeído como um óleo amarelo.

^1H RMN (400Mhz, CDCl_3) δ ppm 4,00 (s, 3H) 10,00 (s, 1H)

LC-MS (Método B): $t_{\text{R}}=1,37$ min, $m/z=263$ [M+1].

c) Preparação de 5-(4-Bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-4-carbaldeído



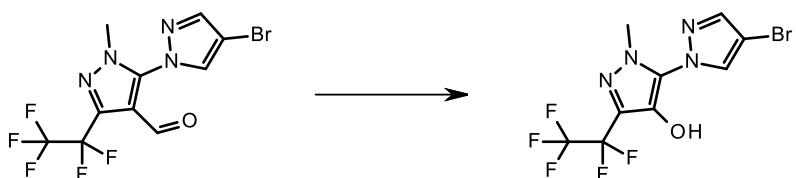
[00165] Sob árgon, 5-cloro-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-4-carbaldeído (12,85 g, 48,9 mmol) foi dissolvido em acetonitrila (500 ml), de seguida foi adicionado carbonato de césio (31,89 g, 97,8 mmol). A esta mistura, foi adicionado 4-bromo-1H-pirazol (7,9 g, 53,8 mmol) e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante

18 h. A mistura foi diluída com acetato de etila, lavada com água e salmoura, as camadas orgânicas foram secas sobre sulfato de magnésio e evaporadas sob vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia flash para dar 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-4-carbaldeído como um sólido branco.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,98 (s, 3H) 7,83 (s, 1H) 8,09 (s, 1H) 9,97 (s, 1H).

LC-MS (Método B): t_R=1,63 min, m/z=371 [M-1], 373 [M+1].

d) Preparação de 5-(4-Bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-4-ol

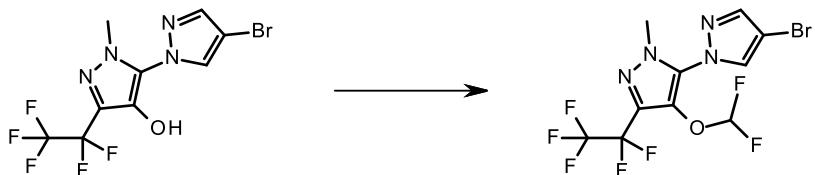


[00166] A uma solução de 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-4-carbaldeído (500 mg, 1,34 mmol) em diclorometano (5 mL) foi adicionado ácido meta-cloroperbenzóico (642 mg, 2,68 mmol). A mistura foi agitada à TA durante 5 dias. A mistura foi diluída com acetato de etila, e lavou-se com água, e soluções aquosas de carbonato de hidrogênio de sódio e tiossulfato de sódio. As camadas orgânicas foram secas em sulfato de magnésio e reduzidas sob vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia flash para dar 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-4-ol como um sólido branco.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,79 (s, 3H) 6,35 (s, 1H) 7,66 (s, 1H) 7,75 (s, 1H)

LC-MS (Método B): t_R=1,39 min, m/z=361 [M-1], 363 [M+1].

e) Preparação de 5-(4-Bromopirazol-1-il)-4-(difluorometóxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol

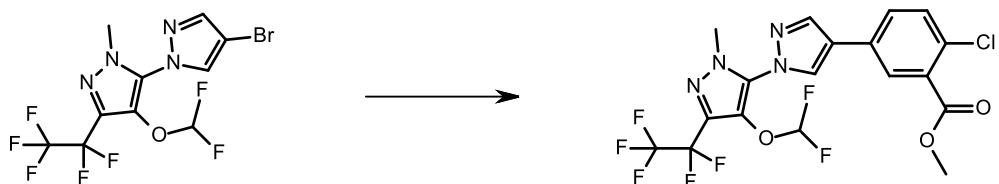


[00167] A uma solução de 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-ol (466 mg, 1,29 mmol) e hidróxido de potássio (1,44 g, 25,81 mmol) numa mistura de 4 mL de acetonitrila/água (1:1) foi adicionado a -78 °C 1-[bromo(difluoro)metil]-etóxi-fosforil]oxetano (689 mg, 2,58 mmol). Deixou-se a mistura aquecer para a TA e agitou-se num recipiente fechado durante 3 horas. De modo a completar a reação, adicionou-se 1-[bromo(difluoro)metil]-etóxi-fosforil]oxetano (172 mg, 0,645 mmol) a -78 °C e agitou-se a reação à TA durante mais 1 hora. A mistura reacional foi diluída com éter, lavada com salmoura e água. As camadas orgânicas foram secas em sulfato de magnésio e reduzidas sob vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia flash para dar 5-(4-bromopirazol-1-il)-4-(difluorometóxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol como um óleo incolor.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,87 (s, 3H) 6,08-6,52 (m, 1H) 7,78 (s, 1H) 7,81 (s, 1H).

LC-MS (Método B): t_R=1,79 min, m/z=409 [M-1], 411 [M+1].

f) Preparação de 2-Cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metila.

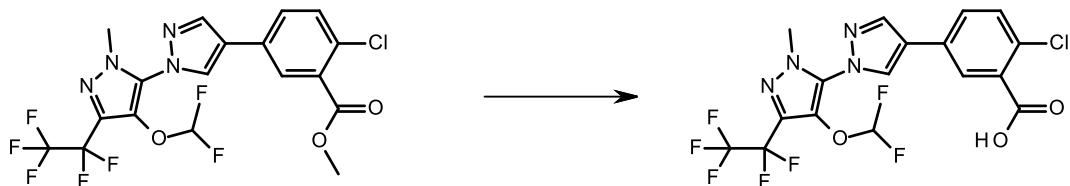


[00168] Num tubo de micro-ondas, 5-(4-bromopirazol-1-il)-4-(difluorometóxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol (50 mg, 0,121 mmol), 5-(4-bromopirazol-1-il)-4-(difluorometóxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol (56 mg, 0,182 mmol) e fluoreto de céssio (37 mg, 0,243 mmol) foram dissolvidos em 4 mL de dioxano/água (3/1). A mistura foi purgada com árgon durante 5 min. $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (4,8 mg, 0,006 mmol) foi adicionado e a mistura foi irradiada no forno de micro-ondas a 160 °C durante 30 min. A mistura foi evaporada, diluída com acetato de etila, extinta com 25 mL de água, extraída três vezes com acetato de etila; as fases orgânicas combinadas foram lavadas com salmoura, secas sobre sulfato de sódio, filtradas e evaporadas. A resina preta-marrom foi purificada sobre sílica gel para dar 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metila, como um óleo incolor.

^1H RMN (400Mhz, CDCl_3) δ ppm 3,93 (s, 3H) 3,98 (s, 3H) 6,11-6,51 (m, 1H) 7,49-7,54 (m, 1H) 7,49-7,54 (m, 1H) 7,55-7,60 (m, 1H) 7,97-8,04 (m, 2H) 8,13 (s, 1H)

LC-MS (Método B): $t_{\text{R}}=1,98$ min, $m/z=499$ [M-1], 501 [M+1].

g) Preparação de ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-3-yl]pirazol-4-yl]benzóico

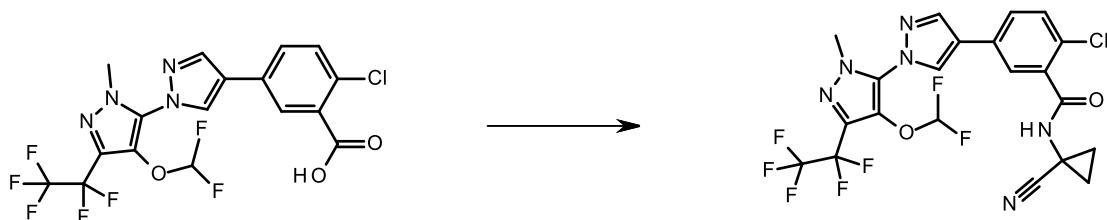


[00169] 2-Cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metila (192 mg, 0.38 mmol) foi dissolvido 5 mL de tetra-hidrofurano/água (4:1). Foi adicionado monohidrato de LiOH (46 mg, 1,9 mmol) numa porção e a mistura reacional foi aquecida a 50 °C durante 3 h. A mistura foi evaporada, diluída com acetato de etila e 25 mL de água. A fase de água foi acidificada para pH 4, extraída com 3 x 30 mL de acetato de etila; a fase orgânica foi lavada com salmoura, seca sobre sulfato de sódio, filtrada e evaporada. O resíduo foi purificado por cromatografia flash para dar ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-yl]pirazol-4-yl]benzóico, como um óleo incolor.

^1H RMN (400Mhz, CDCl_3) δ ppm 3,94 (s, 3H) 6,13-6,51 (m, 1H) 7,54-7,58 (m, 1H) 7,61-7,66 (m, 1H) 8,04 (s, 1H) 8,13-8,18 (m, 2H) .

LC-MS (Método B): $t_{\text{R}}=1,73$ min, $m/z=485$ [M-1], 487 [M+1].

h) Preparação de 2-Cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-yl]pirazol-4-yl]benzamida



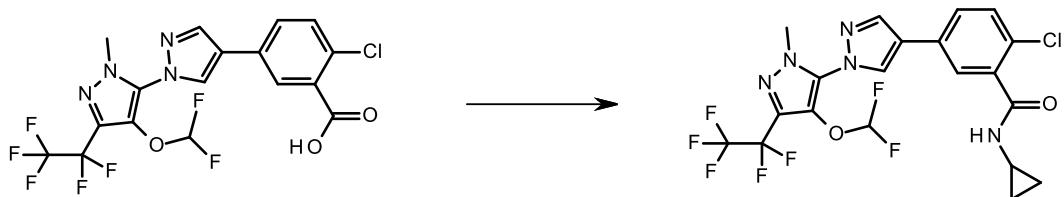
[00170] Uma mistura de ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzóico (45 mg, 0,092 mmol), cloridrato de 1-amino-1-ciano-ciclopropano (33,5 mg, 0,277 mmol), EDCI (22,61 mg, 0,115 mmol), HOAT (16,39 mg, 0,115 mmol) e trietilamina (42,1 mg, 0,416 mmol) em 3 mL de DMF foi agitada à TA durante 2 horas. A mistura foi diluída com acetato de etila, extinta com água; a fase orgânica foi lavada sucessivamente com água e uma vez com salmoura. A fase orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio, filtrada e evaporada. O produto em bruto foi purificado por cromatografia flash para dar 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida como um sólido branco.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 1,41-1,46 (m, 2H) 1,67-1,72 (m, 2H) 3,93 (s, 3H) 6,12-6,51 (m, 1H) 7,46 (d, *J*=8,07Hz, 1H) 7,57 (dd, *J*=8,25,2,38Hz, 1H) 7,96 (d, *J*=2,20Hz, 1H) 8,03 (s, 1H) 8,12 (s, 1H) .

LC-MS (Método B): t_R=1,74 min, m/z=549 [M-1], 551 [M+1].

Mp: 138 °-139 °C

Exemplo 2: 2-Cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida



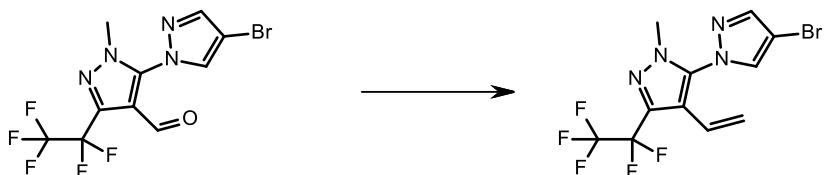
[00171] Uma mistura de ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzóico (45 mg, 0,092 mmol), ciclopropilamina (15,84 mg, 0,28 mmol), EDCI (22,61 mg, 0,115 mmol), HOAT (16,39 mg, 0,115 mmol) e trietilamina (32,75 mg, 0,323 mmol) em 3 mL de DMF foi agitada à TA durante 2 horas. A mistura foi diluída com acetato de etila e água; a fase orgânica foi lavada sucessivamente com água e uma vez com salmoura. A fase orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio, filtrada e evaporada. O produto em bruto foi purificado por cromatografia flash para dar 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida como um sólido branco.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 0,56-0,63 (m, 2H) 0,81-0,87 (m, 2H) 2,88 (tq, *J*=7,08,3,71Hz, 1H) 3,85 (s, 3H) 6,02-6,46 (m, 2H) 7,33-7,48 (m, 2H) 7,75-7,96 (m, 2H) 7,98-8,07 (m, 1H) .

LC-MS (Método B) : t_R=1,77 min, m/z=524 [M-1], 526 [M+1].

Exemplo 15: 2-Cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida

a) Preparação de 5-(4-Bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol

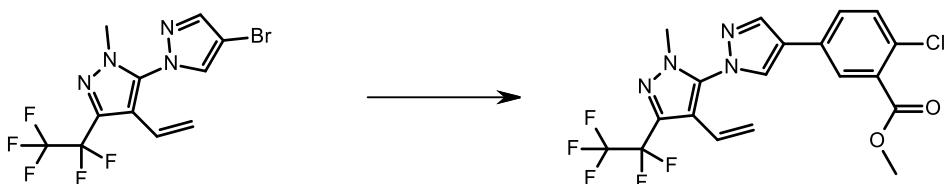


[00172] A uma mistura agitada de brometo de metil(trifenil)fosfônio (7,3 g, 20 mmol) em THF seco (100 mL) sob árgon a -78 °C foi adicionado gota a gota n-BuLi (1,6 mol/L) em hexano (13 mL, 20 mmol)). A mistura resultante foi agitada a -78 °C durante 30 min. A esta mistura amarela foi adicionada uma solução de 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-4-carbaldeído (5,0 g, 13 mmol) em THF. A mistura foi deixada aquecer para a TA. A mistura reacional foi extinta com cloreto de amônio aquoso e depois diluída com acetato de etila; a fase orgânica foi lavada com água e salmoura, seca sobre magnésio e evaporada sob vácuo. O produto em bruto foi purificado por cromatografia flash para dar 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)-4-vinil-pirazol como um sólido branco.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,73-3,76 (m, 3H) 4,91 (d, *J*=17, 97Hz, 1H) 5,20-5,28 (m, 1H) 6,44-6,53 (m, 1H) 7,66 (s, 1H) 7,85 (s, 1H) .

LC-MS (Método B) : t_R=1,89 min, m/z=369 [M-1] .

b) Preparação de 2-Cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metila



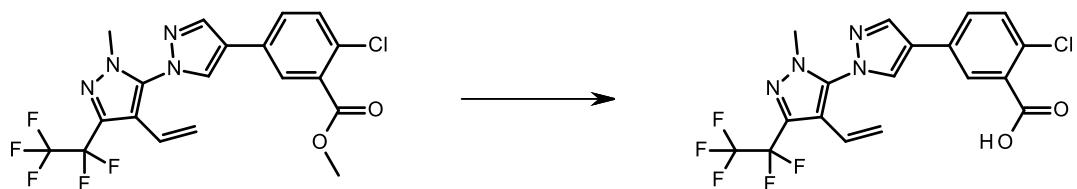
[00173] 5-(4-Bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)-4-vinil-pirazol (1,2 g, 3,2 mmol), 2-cloro-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de

metila (1,2 g, 3,9 mmol) e carbonato de sódio (1,7 g, 16 mmol) foram dissolvidos em 10 mL de 1,2-dimetoxietano e 2 mL de água. A mistura foi purgada com árgon durante 5 min. Em seguida, $\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph}_3))^4$ (560 mg, 0,49 mmol) foi adicionado e a mistura foi irradiada no micro-ondas a 100 °C durante 40 min. A reação não foi completa e 0,05 eq. de $\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph}_3))^4$ foi adicionado e a mistura foi ainda irradiada no forno de micro-ondas a 120 °C durante 20 min. A mistura foi filtrada sobre celite e evaporada até à secura; mistura em bruto foi separada em sílica gel para dar 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metila como um óleo amarelo.

^1H RMN (400Mhz, CDCl_3) δ ppm 3,81 (s, 3H) 3,99 (s, 3H) 4,95 (d, $J=17, 97\text{Hz}$, 1H) 5,20-5,25 (m, 1H) 6,52 (dd, $J=17, 97, 11, 74\text{Hz}$, 1H) 7,52-7,55 (m, 1H) 7,58-7,62 (m, 1H) 7,91 (d, $J=0, 73\text{Hz}$, 1H) 8,01 (d, $J=2, 20\text{Hz}$, 1H) 8,17 (d, $J=0, 73\text{Hz}$, 1H) .

LC-MS (Método B): $t_{\text{R}}=2,09$ min, $m/z=459$ [M-1], 461 [M+1].

c) Preparação de ácido 2-Cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzóico



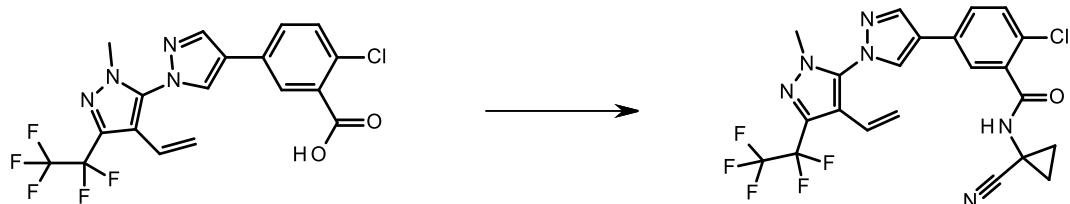
[00174] 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metila (450 mg, 0,976 mmol) foi dissolvido em uma mistura de THF e água (5 mL, 4:1). Foi adicionado mono-hidrato de

LiOH (233 mg, 9,76 mmol) numa porção e a mistura reacional foi agitada à TA durante a noite. A mistura foi evaporada, diluída com acetato de etila, extinta com 25 mL de água e acidificada para pH 4. A fase de água foi extraída 3 vezes com acetato de etila; as fases orgânicas foram lavadas com salmoura, secas sobre sulfato de sódio, filtradas e evaporadas. O produto em bruto foi purificado sobre sílica gel para dar ácido 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzóico como sólido branco.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,82 (s, 3H) 4,96 (d, *J*=17, 97Hz, 1H) 5,23 (dd, *J*=11, 74, 1,10Hz, 1H) 6,52 (dd, *J*=17, 97, 11, 74Hz, 1H) 7,56-7,59 (m, 1H) 7,64-7,68 (m, 1H) 7,93 (d, *J*=0, 73Hz, 1H) 8,19 (dd, *J*=3, 30, 1, 47Hz, 2H).

LC-MS (Método B) : t_R=1,8 min, m/z=445 [M-1], 447 [M+1].

d) Preparação de 2-Cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida



[00175] Uma mistura de ácido 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzóico (158 mg, 0,353 mmol), cloridrato de 1-amino-1-ciano-ciclopropano (128 mg, 1,06 mmol), EDCI (86,47 mg, 0,44 mmol), HOAT (62 mg, 0,44 mmol) e trietilamina (161 mg, 1,6 mmol) em 5 mL de DMF foi agitada à TA durante 16 horas.

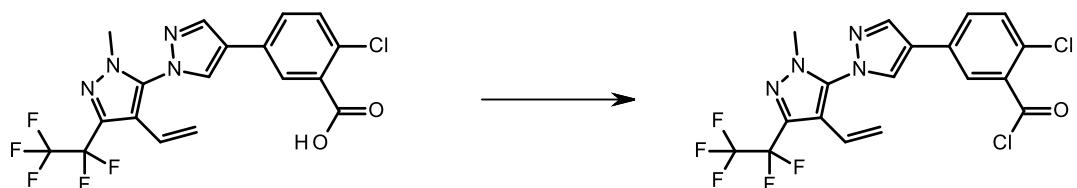
A mistura foi diluída com acetato de etila e água. A fase orgânica foi lavada sucessivamente com água e uma vez com salmoura e uma solução de ácido clorídrico (1N). A fase orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio, filtrada e evaporada. O produto em bruto foi purificado por cromatografia para dar 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida como um sólido branco.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 1,41-1,44 (m, 2H) 1,68-1,72 (m, 2H) 3,79 (s, 3H) 4,92 (d, *J*=17, 97Hz, 1H) 5,17-5,23 (m, 1H) 6,49 (dd, *J*=17, 79, 11, 55Hz, 1H) 6,90 (s, 1H) 7,45 (d, *J*=8, 0Hz, 1H) 7,57 (dd, *J*=8, 44, 2, 20Hz, 1H) 7,90 (s, 1H) 7,96 (d, *J*=2, 20Hz, 1H) 8,14 (d, *J*=0, 73Hz, 1H) .

LC-MS (Método B): t_R=1,77 min, m/z=509 [M-1], 511 [M+1].

Exemplo 16: Preparação de 2-Cloro-N-ciclopropil-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida

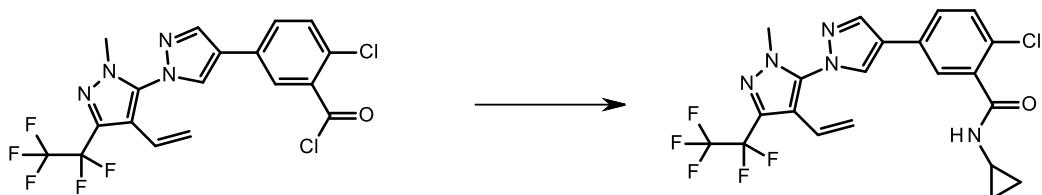
a) Preparação de cloreto de 2-Cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoílo



[00176] A uma suspensão de ácido 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoíco (exemplo 3, passo c; 50 mg, 0,111 mmol) em 5 mL de diclorometano seco foi adicionado sequencialmente dicloreto de oxalila (2 mL) e uma gota de DMF em atmosfera

de árgon. A mistura de reação foi agitada até a evolução do gás parar. O solvente foi removido sob pressão reduzida até à secura e o produto em bruto foi utilizado diretamente no passo seguinte.

b) Preparação de 2-Cloro-N-ciclopropil-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida



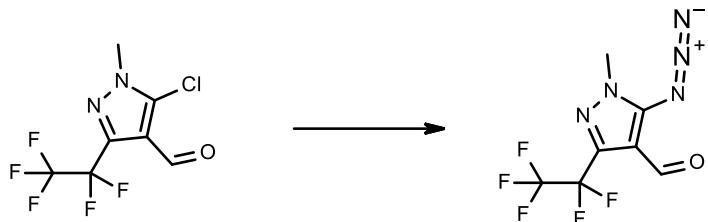
[00177] A uma solução de ciclopropanamina (19 mg, 0,335 mmol) e cloreto de 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoílo (52 mg, 0,111 mmol) em 3 mL de THF adicionou-se piridina (44 mg, 0,0559 mmol) à TA. A mistura reacional foi aquecida para 60 °C durante 16 horas. A mistura foi diluída com água e acetato de etila, lavada com água/salmoura e com ácido clorídrico diluído (1N). A camada orgânica foi seca em sulfato de magnésio e evaporada sob vácuo. O produto em bruto foi purificado por cromatografia flash para dar um sólido branco.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 0,66-0,70 (m, 2H) 0,89-0,94 (m, 2H) 2,91-2,97 (m, 1H) 3,78 (s, 3H) 4,88-4,95 (m, 1H) 5,19 (dd, *J*=11,55,0,92Hz, 1H) 6,40 (s, 1H) 6,49 (dd, *J*=17,97,11,37Hz, 1H) 7,41-7,45 (m, 1H) 7,49-7,53 (m, 1H) 7,87 (d, *J*=0,73Hz, 2H) 8,13 (d, *J*=0,73Hz, 1H).

LC-MS (Método B): t_R=1,86 min, m/z=484 [M-1], 486 [M+1].

Exemplo 64: Preparação de 2-Cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzamida

a) Preparação de 5-Azido-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldeído

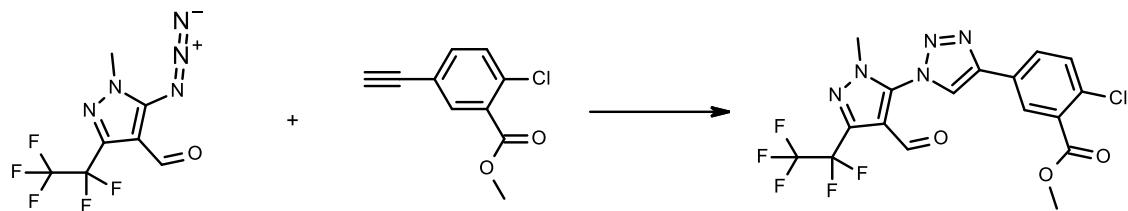


[00178] 5-Cloro-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldeído (1,0 g, 3,8 mmol) foi dissolvido em dimetilsulfóxido (5,0 mL), de seguida foi adicionado azida de sódio (0,28 g, 4,2 mmol). A mistura foi agitada à TA durante a noite (18 h). A mistura foi diluída com éter dietílico, lavada com água e salmoura, as camadas orgânicas foram secas sobre sulfato de magnésio e evaporadas sob vácuo para obter o produto em bruto que foi levado para o próximo passo.

^1H RMN (400Mhz, CDCl_3) δ ppm 3,78 (s, 3H), 9,92 (s, 1H).

LC-MS (Método A): $t_{\text{R}}=1,00$ min.

b) Preparação de 2-Cloro-5-[1-[4-formil-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoato de metila

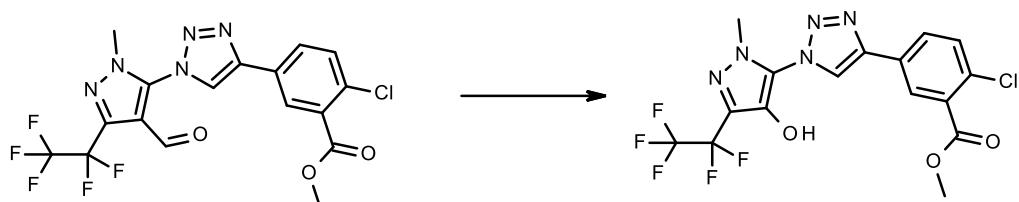


[00179] A uma solução de 5-azido-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldeído (1,0 g, 3,7 mmol) numa mistura de terc-butanol (4 mL) e água (2 mL) foi adicionado 2-cloro-5-etinil-benzoato de metila (0,60 g, 3,1 mmol), sal de sódio do ácido L-ascórbico (0,062 g, 0,31 mmol) e sulfato de penta-hidratado cobre (II) (0,0049 g, 0,031 mmol). A mistura foi agitada à TA durante a noite (18h). A mistura foi diluída com acetato de etila, lavada com água e salmoura, a camada orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio, filtrada e evaporada sob vácuo. O produto em bruto foi purificado por cromatografia flash (silíca, ciclo-hexano / gradiente de acetato de etila 0 a 25%) para proporcionar um sólido amarelo.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,99 (s, 3H), 4,08 (s, 3H), 7,61 (d, *J*=8,4Hz, 1H), 8,02 (dd, *J*=8,4,2,2Hz, 1H), 8,38 (d, *J*=2,2Hz, 1H), 8,50 (s, 1H), 10,03 (s, 1H).

LC-MS (Método A): t_R=1,12 min, m/z=464 [M+1].

c) Preparação de 2-Cloro-5-[1-[4-hidróxi-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoato de metila



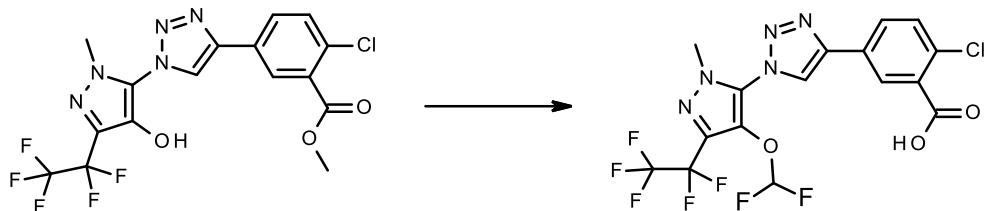
[00180] A uma solução agitada de 2-cloro-5-[1-[4-formil-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoato (1,5 g, 3,2 mmol) em ácido trifluoroacético (4,2 mL) adicionou-se peróxido de hidrogênio ureico (0,63 g,

6,5 mmol) em 5 porções ao longo de um período de 25 minutos à TA sob argon. A mistura reacional foi agitada à TA durante 2 h e depois a 40 °C durante 1 h. A mistura foi diluída com acetato de etila e lavada consecutivamente com água, soluções aquosas de carbonato de hidrogênio de sódio e soluções saturadas de metabissulfito de sódio. A camada orgânica foi seca em sulfato de magnésio, filtrada e evaporada sob vácuo. O resíduo foi purificado por cromatografia flash para dar o composto do título como um sólido amarelo.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,99 (2x sobrepostas, 6H), 5,35 (s 1,1H), 7,59 (d, J=8,4Hz, 1H), 7,97 (dd, J=8,4,2,2Hz, 1H), 8,22 (s, 1H), 8,31 (d, J=2,2Hz, 1H).

LC-MS (Método A): t_R=1,04 min, m/z=450 [M-1], 452 [M+1].

d) Preparação de ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzóico



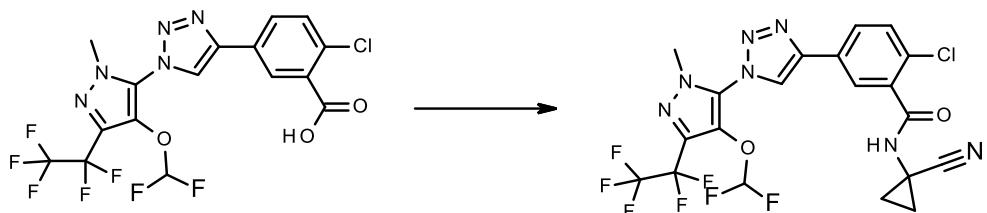
[00181] A uma solução agitada de 2-cloro-5-[1-[4-hidróxi-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoato (0,24 g; 0,53 mmol) e hidróxido de potássio (0,6 g; 11 mmol) numa mistura de acetonitrila/água = 1:1 (10,6 mL) arrefecida a -78 °C adicionou-se fosfonato (bromodifluorometila) de dietila (0,29 g, 1,1 mmol). Deixou-se a mistura reacional aquecer para a TA e

depois agitou-se a esta temperatura ao longo do fim-de-semana. A conversão foi monitorada por GCMS e UPLC. A mistura reacional foi diluída com acetato de etila e consecutivamente lavada com HCl 1N, água e salmoura. A camada orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio, filtrada e evaporada sob vácuo para dar o composto do título que foi usado no passo seguinte sem purificação adicional.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,98 (s, 3H), 6,37 (t, *J*=72,6Hz, 1H), 7,64 (d, *J*=8,4Hz, 1H), 8,08 (dd, *J*=8,4,2,2Hz, 1H), 8,22 (s, 1H), 8,47 (d, *J*=2,2Hz, 1H).

LC-MS (Método A): *t*_R=1,04 min, *m/z*=486 [M-1], 488 [M+1].

e) Preparação de 2-Cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzamida



[00182] O cloreto de oxalila (0,07 g, 0,53 mmol) foi dissolvido em diclorometano seco (2,7 mL) seguido pela adição de 1 gota de dimetilformamida e 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzóico (0,13 g, 0,27 mmol). A mistura reacional foi agitada à TA durante 30 minutos e a 35 °C durante 10 minutos. Posteriormente, a mistura foi evaporada até à secura. O cloreto de ácido restante foi dissolvido em piridina seca (1,3 mL) e

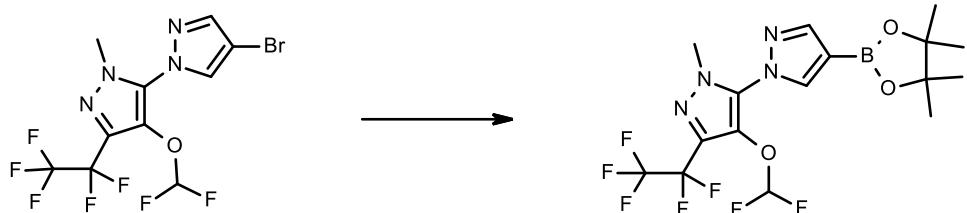
adicionou-se cloridrato de 1-amino-1-ciano-ciclopropano (0,047 g, 0,40 mmol) a 0 °C. A mistura reacional foi agitada à TA durante 1 h. O produto foi isolado por cromatografia flash.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 1,44 (m, 2H), 1,72 (m, 2H), 3,99 (s, 3H), 6,37 (t, *J*=72, 4Hz, 1H), 6,90 (s 1,1H), 7,56 (d, *J*=8, 4Hz, 1H), 8,08 (dd, *J*=8, 4, 2, 2Hz, 1H), 8,21 (d, *J*=2, 2Hz, 1H), 8,22 (s, 1H), 8,47 (d, *J*=2, 2Hz, 1H).

LC-MS (Método A): *t*_R=1,05 min, *m/z*=550 [M-1], 552 [M+1].

Exemplo 54: Preparação de 2-Cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]-N-metilpiridina-3-carboxamida

a) Preparação de 4-(Difluorometóxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)pirazol-1-il]pirazol



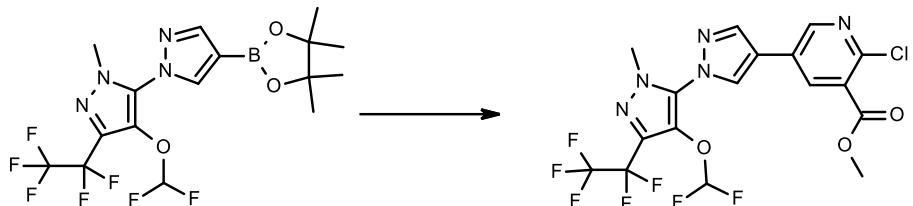
[00183] Um tubo de micro-ondas foi carregado com 5- (4-bromopyrazol-1-il)-4- (difluorometóxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol (8,0 g, 18 mmol), 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (5,6 g, 22 mmol), acetato de potássio (5,4 g, 55 mmol) e dioxano (37 mL). Após purga com argônio,

adicionou-se $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1,1 g, 0,91 mmol). O tubo foi selado e aquecido no reator de micro-ondas a 140 °C durante 45 min. A mistura reacional foi recolhida em acetato de etila, lavada com água e salmoura. A camada orgânica foi seca sobre sulfato de magnésio, filtrou-se e evaporou-se sob vácuo para se obter o produto em bruto que foi utilizado diretamente no passo seguinte.

^1H RMN (400Mhz, CDCl_3) δ
 ppm 1,36 (s, 12H), 3,85 (s, 3H), 6,28 (t, $J=72,8\text{Hz}$, 1H), 8,01 (s, 1H), 8,07 (s, 1H).

LC-MS (Método A): $t_{\text{R}}=1,18$ min, $m/z=457$ [M-1], 459 [M+1].

b) Preparação de 2-Cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-1,1,2,2,2-pentafluoroetil]pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridina-3-carboxilato de metila



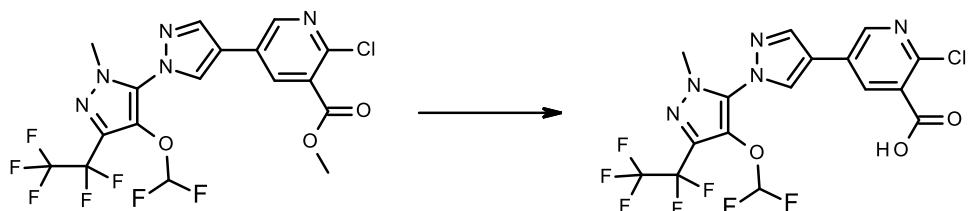
[00184] Um tubo de micro-ondas foi carregado com 4-(difluorometóxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)pirazol-1-il]pirazol (3,1 g, 4,4 mmol), 5-bromo-2-cloro-piridina-3-carboxilato de metila (1,0 g, 4,0 mmol), tetra-hidrofurano (53 mL), água (5,9 mL) e hidrogenocarbonato de potássio (1,2 g, 12 mmol). Após purga com árgon, adicionou-se $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ (0,17 g, 0,20 mmol, 0,050). O tubo foi selado e aquecido no reator de micro-ondas a 120 °C durante 45 min. A mistura

reacional foi recolhida em acetato de etila e filtrada sob uma almofada de Celite. O filtrado foi lavado com água e salmoura. A camada orgânica foi seca em sulfato de magnésio, filtrada e evaporada sob vácuo. O produto em bruto foi purificado por cromatografia flash (sílica, ciclohexano/gradiente de acetato de etila 0 a 30%).

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,95 (s, 3H), 4,02 (s, 3H), 6,33 (t, *J*=73,0Hz, 1H), 8,11 (s, 1H), 8,17 (s, 1H), 8,30 (d, *J*=2,6Hz, 1H), 8,71 (d, *J*=2,6Hz, 1H).

LC-MS (Método A): *t_R*=1,12 min, *m/z*=502 [M+1].

c) Preparação de ácido 2-Cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridina-3-carboxílico



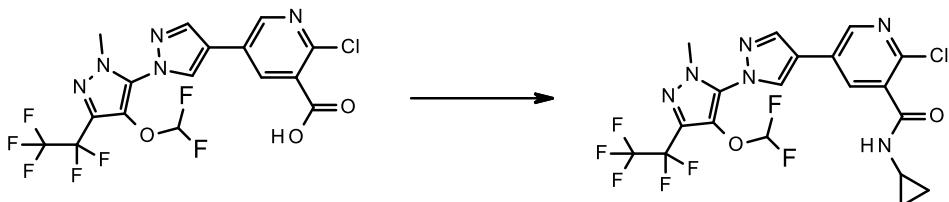
[00185] 2-Cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetyl)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridina-3-carboxilato de metila (1,4 g, 2,8 mmol) foi dissolvido em tetra-hidrofuran (14 mL). Água (3 mL) e monohidrato de hidróxido de lítio (0,29 g, 7,0 mmol, 2,5) foram subsequentemente adicionados e a mistura foi agitada à TA durante 1 h. A maior parte do tetra-hidrofuran foi removido por evaporação rotativa. O resíduo aquoso foi acidificado a 0 °C com HCl a 32% e o produto foi extraído com acetato de

etila. O extrato foi lavado com água e salmoura, seco sobre sulfato de magnésio, filtrado e evaporado para resultar num sólido amarelo que foi utilizado tal e qual no passo seguinte.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 3,96 (s, 3H), 6,34 (t, *J*=73,0Hz, 1H), 8,13 (s, 1H), 8,19 (s, 1H), 8,44 (d, *J*=2,6Hz, 1H), 8,77 (d, *J*=2,6Hz, 1H).

LC-MS (Método A): *t_R*=1,00 min, *m/z*=486 [M-1], 488 [M+1].

d) Preparação de 2-Cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridina-3-carboxamida

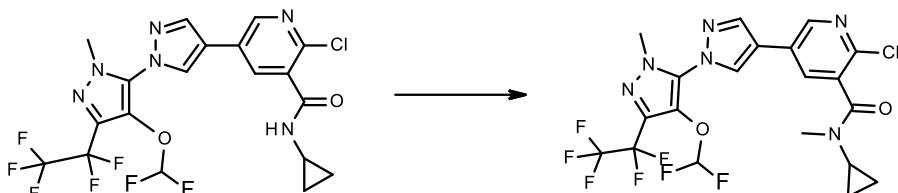


[00186] O cloreto de oxalila (0,30 g, 2,3 mmol) foi dissolvido em diclorometano seco (11 mL) seguido pela adição de 1 gota de dimetilformamida e ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridina-3-carboxílico (0,55 g, 1,1 mmol). A mistura reacional foi agitada à TA durante 30 minutos e a 35 °C durante 10 minutos. Posteriormente, a mistura foi evaporada até à secura. O cloreto de ácido restante foi dissolvido em piridina seca (6 mL) e adicionou-se ciclopropilamina (0,13 g, 2,3 mmol) a 0 °C. A mistura reacional foi agitada à TA durante 1 h. O produto foi isolado por cromatografia flash.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 0, 71 (m, 2H), 0, 95 (m, 2H), 2, 98 (m, 1H), 3, 95 (s, 3H), 6, 33 (t, *J*=72, 8Hz, 1H), 6, 69 (s 1, 1H), 8, 10 (s, 1H), 8, 17 (s, 1H), 8, 29 (d, *J*=2, 6Hz, 1H), 8, 64 (d, *J*=2, 6Hz, 1H).

LC-MS (Método A): *t_R*=1, 02 min, *m/z*=525 [M-1], 527 [M+1].

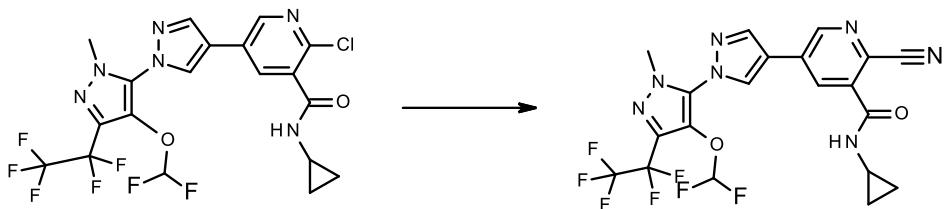
e) Preparação de 2-Cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]-N-metilpiridina-3-carboxamida



[00187] A uma solução de 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridina-3-carboxamida (0,15 g, 0,28 mmol) em hidreto de sódio N,N-dimetilformamida (0,014 g, 0,36 mmol, dispersão a 60% em óleo mineral) foi adicionada à TA. A mistura reacional foi agitada à TA durante 30 min seguida pela adição de iodometano (0,081 g, 0,57 mmol). A mistura reacional foi agitada durante a noite à TA. O produto foi isolado por cromatografia flash.

LC-MS (Método A): *t_R*=1, 08 min, *m/z*=541 [M+1].

Exemplo 49: Preparação de 2-Ciano-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]-piridina-3-carboxamida



[00188] Um tubo de micro-ondas foi carregado com 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometóxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridina-3-carboxamida (0,05, 0,095 mmol), cianeto de zinco (0,011 g, 0,095 mmol), pó de zinco (1 mg, 0,011 mmol), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (2,1 mg, 0,0038 mmol), tris(dibenzilidenoacetona)dipaládio(0) (1,8 mg, 0,0019 mmol) e N,N-dimetilacetamida seca (2,0 mL). A mistura foi purgada com árgon, o tubo foi selado e aquecido no reator de micro-ondas a 140 °C durante 1 h. A mistura reacional bruta foi submetida a cromatografia flash sobre sílica. O produto é decomposto em sílica, resultando em um produto com a mesma massa molecular.

¹H RMN (400Mhz, CDCl₃) δ ppm 1,05 -
1,15 (m, 4H), 2,82 (m, 1H), 3,97 (s, 3H), 6,35 (t, *J*=72,8Hz, 1H), 8,21 (s, 1H), 8,25 (d, *J*=1,8Hz, 1H), 8,26 (s, 1H), 9,14 (d, *J*=2,2Hz, 1H).
LC-MS (Método A): t_R=1,02 min, m/z=516 [M-1], 518 [M+1].

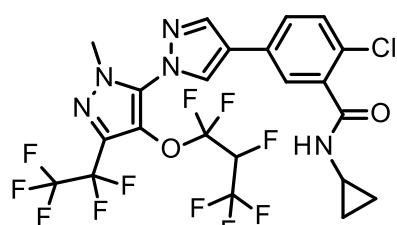
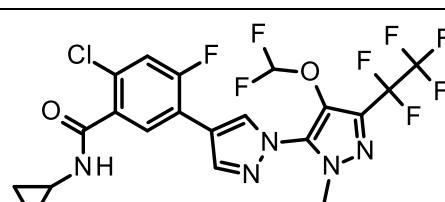
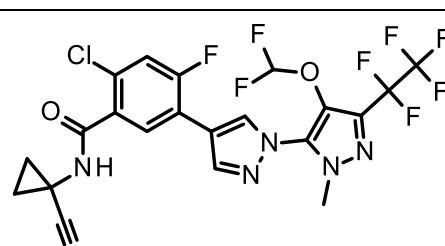
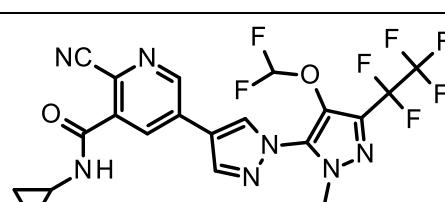
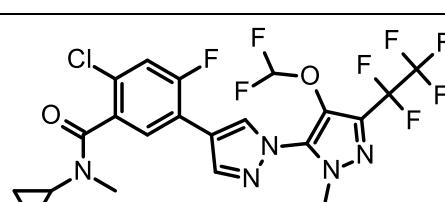
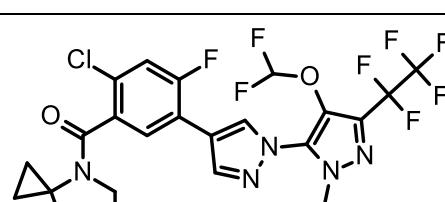
[00189] Os seguintes compostos que foram caracterizados foram preparados em analogia com os Exemplos 1, 2, 15, 16, 49, 54 e 64.

Tabela 1: Exemplos de compostos da fórmula (I):

	Estrutura	^1H -RMN (400Mhz) LC MS (método)	P. f. [°C]
1 2			
1 3			
1 4			
1 5		(CDCl_3) δ ppm 1,41- 1,44 (m, 2H) 1,68- 1,72 (m, 2H) 3,79 (s, 3H)) 4,92 (d, $J=17, 97\text{Hz}$, 1 H) 5,17- 5,23 (m, 1H) 6,49 (dd, J =17, 79, 11, 55Hz, 1H) 6 , 90 (s, 1H) 7,45 (d, $J=8$, 07Hz, 1H) 7,57 (dd, $J=$ 8, 44, 2, 20Hz, 1H) 7,90 (s, 1H) 7,96 (d, $J=2, 20$ Hz, 1H) 8,14 (d, $J=0, 73$ Hz, 1H) .	

	Estrutura	^1H -RMN (400Mhz) LC MS (método)	P. f. [°C]
3 4			72-4
3 5			102-4
3 6			104-6
3 7		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=1,80$ min, $m/z=601/03$ [M+1] ⁺	
3 8		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=1,77$ min, $m/z=529/31$ [M+1] ⁺	169-70
3 9		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=1,75$ min, $m/z=565/7$ [M+1] ⁺	
4 0		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=2,07$ min, $m/z=669/71$ [M+1] ⁺	

	Estrutura	^1H -RMN (400Mhz) LC MS (método)	P. f. [°C]
4 1		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=1,86$ min, $m/z=565/7$ $[\text{M}+1]^+$	
4 2		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=1,92$ min, $m/z=579/81$ $[\text{M}+1]^+$	
4 3		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=1,92$ min, $m/z=651/3$ $[\text{M}+1]^+$	
4 4		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=1,76$ min, $m/z=540/2$ $[\text{M}+1]^+$	
4 5		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=2,11$ min, $m/z=644/6$ $[\text{M}+1]^+$	

	Estrutura	^1H -RMN (400Mhz) LC MS (método)	P. f. [°C]
4 6		LC-MS (B) : $t_{\text{R}}=1,94$ min, $m/z=626/8$ $[\text{M}+1]^+$	
4 7		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,13$ min, $m/z=544$ $[\text{M}+1]^+, 542$ $[\text{M}-1]^-$	
4 8		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,11$ min, $m/z=569$ $[\text{M}+1]^+, 567$ $[\text{M}-1]^-$	
4 9		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,01$ min, $m/z=518$ $[\text{M}+1]^+, 516$ $[\text{M}-1]^-$	
5 0		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,17$ min, $m/z=558$ $[\text{M}+1]^+$	
5 1		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,17$ min, $m/z=597$ $[\text{M}+1]^+$	

	Estrutura	^1H -RMN (400Mhz) LC MS (método)	P. f. [°C]
5 8		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,12$ min, $m/z=545$ [M+1] +	
5 9		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,08$ min, $m/z=531$ [M+1] +	
6 0		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,10$ min, $m/z=570$ [M+1] +	
6 1		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,07$ min, $m/z=556$ [M+1] +	
6 2		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,04$ min, $m/z=517$ [M+1] +, 516 [M-1] -	
6 3		LC-MS (A) : $t_{\text{R}}=1,03$ min, $m/z=542$ [M+1] +, 540 [M-1] -	

	Estrutura	1H-RMN (400Mhz)	P. f. [°C]
		LC MS (método)	
6		LC-MS (A) : $t_R=1,05$ min, $m/z=552$ [M+1] +, 550 [M-1] -	
5		LC-MS (A) : $t_R=1,06$ min, $m/z=527$ [M+1]	

[00190] Exemplos de formulação (% = percentagem em peso)

<u>Exemplo F1: Concentrados emulsificáveis</u>	a)	b)	c)
Ingrediente ativo	25 %	40 %	50 %
Dodecilbenzenossulfonato de cálcio	5 %	8 %	6 %
Éter de polietilenoglicol de óleo de rícino (36 mol de EO)	5 %	-	-
Éter de polietilenoglicol de tributilfenóxi (30 mol de EO)	-	12 %	4 %
Ciclo-hexanona	-	15 %	20 %
Mistura de xilenos	65 %	25 %	20 %

[00191] Podem ser preparadas emulsões de qualquer concentração desejada a partir de tais concentrados por diluição com água.

<u>Exemplo F2: Soluções</u>	a)	b)	c)	d)
Ingrediente ativo	80 %	10 %	5 %	95 %
Éter de monometila de etilenoglicol	20 %	-	-	-

Polietilenoglicol MW 400	-	70	%	-	-	
N-Metilpirrolid-2-ona	-	20	%	-	-	
Óleo de coco epoxidado	-	-	1	%	5	%
Éter de petróleo (gama de ebulação: 160-190 °)	-	-	94	%	-	

[00192] As soluções são adequadas para uso na forma de micro-gotas.

<u>Exemplo F3:Grânulos</u>	a)	b)	c)	d)				
Ingrediente ativo	5	%	10	%	8	%	21	%
Caulim	94	%	-	79	%	54	%	
Sílica altamente dispersa	1	%	-	13	%	7	%	
Atapulgita	-		90	%	-	18	%	

[00193] O ingrediente ativo é dissolvido em diclorometano, a solução é pulverizada no(s) transportador(es) e o solvente é subsequentemente evaporado *in vacuo*.

<u>Exemplo F4:Poeiras</u>	a)	b)		
Ingrediente ativo	2	%	5	%
Sílica altamente dispersa	1	%	5	%
Talco	97	%	-	
Caulim	-		90	%

[00194] Poeiras prontas a usar são obtidas por mistura íntima dos transportadores e do ingrediente ativo.

<u>Exemplo F5:Pós molháveis</u>	a)	b)	c)			
Ingrediente ativo	25	%	50	%	75	%
Lignossulfonato de sódio	5	%	5	%	-	
Lauril sulfato de sódio	3	%	-	5	%	
Di-isobutil-naftalenossulfonato de sódio	-		6	%	10	%
Éter de polietileno de octilfenóxi						

(7-8 mol de EO)	-	2 %	-
Sílica altamente dispersa	5 %	10 %	10 %
Caulim	62 %	27 %	-

[00195] O ingrediente ativo é misturado com os aditivos e a mistura é triturada extensivamente em um moinho adequado. Isto dá pós molháveis, que podem ser diluídos com água para dar suspensões de qualquer concentração desejada.

Exemplo F6:Grânulos de extrusora

Ingrediente ativo	10 %
Lignossulfonato de sódio	2 %
Carboximetilcelulose	1 %
Caulim	87 %

[00196] O ingrediente ativo é misturado com os aditivos, e a mistura é triturada, umedecida com água, extrudada, granulada e seca em uma corrente de ar.

Exemplo F7:Grânulos revestidos

Ingrediente ativo	3 %
Polietilenoglicol (MW 200)	3 %
Caulim	94 %

[00197] Em uma misturadora, o ingrediente ativo finamente triturado é aplicado uniformemente ao caulim, que foi umedecido com o polietilenoglicol. Isto dá grânulos revestidos isentos de poeiras.

Exemplo F8:Concentrado em suspensão

Ingrediente ativo	40 %
Etilenoglicol	10 %
Éter de polietilenoglicol de nonilfenóxi	6 %
(15 mol de EO)	

Lignossulfonato de sódio	10 %
Carboximetilcelulose	1 %
Solução aquosa de formaldeído a 37%	0,2 %
Óleo de silicone (emulsão aquosa a 75%)	0,8 %
Água	32 %

[00198] O ingrediente ativo finamente triturado é misturado intimamente com os aditivos. Podem ser preparadas suspensões de qualquer concentração desejada a partir da suspensão concentrada assim resultante por diluição com água.

Exemplo F9: Pós para tratamento de a) b) c)
sementes a seco

ingrediente ativo	25 %	50 %	75 %
óleo mineral leve	5 %	5 %	5 %
ácido silícico altamente disperso	5 %	5 %	-
Caulim	65 %	40 %	-
Talco	-	-	20 %

[00199] A combinação é extensamente misturada com os adjuvantes e a mistura é extensamente triturada em um moinho adequado, originando pós que podem ser usados diretamente para tratamento de sementes.

Exemplo F10: Concentrado emulsificável

ingrediente ativo	10 %
éter de polietilenoglicol de octilfenol	3 %
(4-5 mol de óxido de etileno)	
dodecilbenzenossulfonato de cálcio	3 %
éter de poliglicol de óleo de rícino (35 mol de óxido de etileno)	4 %

Ciclo-hexanona	30 %
mistura de xilenos	50 %

[00200] Podem ser obtidas emulsões de qualquer diluição requerida, que podem ser usadas na proteção de plantas, a partir desse concentrado por diluição com água.

Exemplo F11:Concentrado apto a fluir para tratamento de sementes

ingredientes ativos	40 %
propilenoglicol	5 %
copolímero de butanol PO/EO	2 %
Triestirenofenol com 10-20 moles de EO	2 %
1,2-benzisotiazolin-3-ona (na forma de uma 0,5 % solução a 20% em água)	
sal de cálcio de pigmento monoazo	5 %
Óleo de silicone (na forma de uma emulsão a 0,2 % 75% em água)	
Água	45,3 %

[00201] A combinação finamente triturada é intimamente misturada com os adjuvantes, dando um concentrado em suspensão a partir do qual podem ser obtidas suspensões de qualquer diluição desejada por diluição com água. Usando tais diluições, plantas vivas bem como material de propagação vegetal podem ser tratados e protegidos contra infestação por microrganismos, por pulverização, derramamento ou imersão.

[00202] A atividade das composições, de acordo com a invenção, pode ser ampliada consideravelmente, e adaptada a circunstâncias prevalecentes, por adição de outros

ingredientes ativos em termos inseticidas, acaricidas e/ou fungicidas. As misturas dos compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, com outros ingredientes ativos em termos inseticidas, acaricidas e/ou fungicidas podem ter também vantagens surpreendentes adicionais que podem ser também descritas, em um sentido mais amplo, como atividade sinérgica. Por exemplo, melhor tolerância pelas plantas, fitotoxicidade reduzida, os insetos podem ser controlados em suas diferentes etapas de desenvolvimento ou melhor comportamento durante a sua produção, por exemplo durante trituração ou mistura, durante o seu armazenamento ou durante o seu uso.

[00203] Adições adequadas a ingredientes ativos aqui são, por exemplo, representativas das seguintes classes de ingredientes ativos: compostos de organofósforo, derivados de nitrofenol, tioureias, hormônios juvenis, formamidinas, derivados de benzofenona, ureias, derivados de pirrol, carbamatos, piretroides, hidrocarbonetos clorados, acilureias, derivados de piridilmetilenoamino, macrolídeos, neonicotinoides e preparações de *Bacillus thuringiensis*.

[00204] As seguintes misturas dos compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, com ingredientes ativos são preferenciais (a abreviatura "TX" significa "um composto selecionado dos compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, preferencialmente, um composto da Tabela 1):

um adjuvante selecionado a partir do grupo de substâncias consistindo em óleos de petróleo (nome alternativo) (628) + TX,

um acaricida selecionado do grupo de substâncias consistindo em 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol (nome IUPAC) (910) + TX, benzenossulfonato de 2,4-diclorofenila (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1059) + TX, 2-fluoro-N-metil-N-1-naftilacetamida (nome IUPAC) (1295) + TX, 4-clorofenilfenilsulfona (nome IUPAC) (981) + TX, abamectina (1) + TX, acequinocila (3) + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, aldicarbe (16) + TX, aldoxicarbe (863) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, amiditiona (870) + TX, amidoflumete [CCN] + TX, amidotioato (872) + TX, amitona (875) + TX, Hidrogênio-oxalato de amitona (875) + TX, amitraz (24) + TX, aramita (881) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, AVI 382 (código do composto) + TX, AZ 60541 (código do composto) + TX, azinfós-etila (44) + TX, azinfós-metila (45) + TX, azobenzeno (nome IUPAC) (888) + TX, azociclotina (46) + TX, azotoato (889) + TX, benomila (62) + TX, benoxafós (nome alternativo) [CCN] + TX, benzoximato (71) + TX, benzoato de benzila (nome IUPAC) [CCN] + TX, bifenazato (74) + TX, bifentrina (76) + TX, binapacrilá (907) + TX, brofenvaleato (nome alternativo) + TX, bromocicleno (918) + TX, bromofos (920) + TX, bromofós-etila (921) + TX, bromopropilato (94) + TX, buprofezina (99) + TX, butocarboxim (103) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nome alternativo) + TX, polissulfeto de cálcio (nome IUPAC)

(111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarila (115) + TX, carbofurano (118) + TX, carbofenotiona (947) + TX, CGA 50'439 (código de desenvolvimento) (125) + TX, quinometionato (126) + TX, clorbensida (959) + TX, clordimeforme (964) + TX, hidrocloreto de clordimeforme (964) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenetol (968) + TX, clorfensona (970) + TX, clorofensulfeto (971) + TX, clorfenvinfos (131) + TX, clorobenzilato (975) + TX, cloromebuforme (977) + TX, clorometiurona (978) + TX, cloropropilato (983) + TX, clorpirimifós (145) + TX, clorpirimifós-metila (146) + TX, clortiofos (994) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, clofentezina (158) + TX, closantel (nome alternativo) [CCN] + TX, coumafos (174) + TX, crotamitona (nome alternativo) [CCN] + TX, crotoxifos (1010) + TX, cufranebe (1013) + TX, ciantoato (1020) + TX, ciflumetofeno (No. Reg. CAS: 400882-07-7) + TX, cialotrina (196) + TX, ciexatina (199) + TX, cipermetrina (201) + TX, DCPM (1032) + TX, DDT (219) + TX, demefiona (1037) + TX, demefiona-O (1037) + TX, demefiona-S (1037) + TX, demetona (1038) + TX, demetona-metila (224) + TX, demetona-O (1038) + TX, demetona-O-metila (224) + TX, demetona-S (1038) + TX, demetona-S-metila (224) + TX, demetona-S-metilsulfona (1039) + TX, diafentiurona (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diazinona (227) + TX, diclofluanida (230) + TX, diclorvos (236) + TX, diclifos (nome alternativo) + TX, dicofol (242) + TX, dicrotofos (243) + TX, dienoclor (1071) + TX,

dimefox (1081) + TX, dimetoato (262) + TX, dinactina (nome alternativo) (653) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinobutona (269) + TX, dinocape (270) + TX, dinocape-4 [CCN] + TX, dinocape-6 [CCN] + TX, dinoctona (1090) + TX, dinopentona (1092) + TX, dinossulfona (1097) + TX, dinoterbona (1098) + TX, dioxationa (1102) + TX, difenilsulfona (nome IUPAC) (1103) + TX, dissulfiram (nome alternativo) [CCN] + TX, dissulfotona (278) + TX, DNOC (282) + TX, dofenapin (1113) + TX, doramectina (nome alternativo) [CCN] + TX, endossulfano (294) + TX, endotiona (1121) + TX, EPN (297) + TX, eprinomectina (nome alternativo) [CCN] + TX, etiona (309) + TX, etoato-metila (1134) + TX, etoxazol (320) + TX, etrimfós (1142) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenazaquim (328) + TX, óxido de fenbutatina (330) + TX, fenotiocarbe (337) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nome alternativo) + TX, fenpiroximato (345) + TX, fensona (1157) + TX, fentrifanila (1161) + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronila (354) + TX, fluacripirim (360) + TX, fluazurona (1166) + TX, flubenzimina (1167) + TX, flucicloxurona (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetila (1169) + TX, flufenoxurona (370) + TX, flumetrina (372) + TX, fluorbensida (1174) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desenvolvimento) (1185) + TX, formetanato (405) + TX, hidrocloreto de formetanato (405) + TX, formotiona (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, gama-HCH (430) + TX, gliodina (1205) + TX, halfenprox (424) + TX, heptenofos

(432) + TX, ciclopropanocarboxilato de hexadecila (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1216) + TX, hexitiazox (441) + TX, iodometano (nome IUPAC) (542) + TX, isocarbofos (nome alternativo) (473) + TX, O-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropila (nome IUPAC) (473) + TX, ivermectina (nome alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfos (1248) + TX, lindano (430) + TX, lufenurona (490) + TX, malationa (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mecarbam (502) + TX, mefosfolano (1261) + TX, messulfeno (nome alternativo) [CCN] + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofos (527) + TX, metidationa (529) + TX, metiocarbe (530) + TX, metomila (531) + TX, brometo de metila (537) + TX, metolcarbe (550) + TX, mevinfos (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, milbemicina oxima (nome alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, monocrotofos (561) + TX, morfotiona (1300) + TX, moxidectina (nome alternativo) [CCN] + TX, naleda (567) + TX, NC-184 (código do composto) + TX, NC-512 (código do composto) + TX, nifluridida (1309) + TX, nicomicinas (nome alternativo) [CCN] + TX, nitrilacarbe (1313) + TX, complexo de nitrilacarbe 1:1 cloreto de zinco (1313) + TX, NNI-0101 (código do composto) + TX, NNI-0250 (código do composto) + TX, ometoato (594) + TX, oxamila (602) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidissulfotona (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, parationa (615) + TX, permetrina (626) + TX, óleos de petróleo (nome alternativo) (628) + TX, fencaptona (1330) + TX,

fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolano (1338) + TX, fosmete (638) + TX, fosfamidona (639) + TX, foxim (642) + TX, pirimifós-metila (652) + TX, policloroterpenos (nome tradicional) (1347) + TX, polinactinas (nome alternativo) (653) + TX, proclonol (1350) + TX, profenofós (662) + TX, promacila (1354) + TX, propargita (671) + TX, propetamfos (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidationa (1360) + TX, protoato (1362) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridafentiona (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, quinalfos (711) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desenvolvimento) (1382) + TX, RA-17 (código de desenvolvimento) (1383) + TX, rotenona (722) + TX, escradano (1389) + TX, sebufós (nome alternativo) + TX, selamectina (nome alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código do composto) + TX, sofamida (1402) + TX, espirodiclofeno (738) + TX, espiromesifeno (739) + TX, SSI-121 (código de desenvolvimento) (1404) + TX, sulfiram (nome alternativo) [CCN] + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotepe (753) + TX, enxofre (754) + TX, SIZ-121 (código de desenvolvimento) (757) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tebufenpirade (763) + TX, TEPP (1417) + TX, terbam (nome alternativo) + TX, tetraclorvinfos (777) + TX, tetradifona (786) + TX, tetractina (nome alternativo) (653) + TX, tetrasul (1425) + TX, tiafenox (nome alternativo) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometona (801) + TX,

tioquinox (1436) + TX, turingiensina (nome alternativo) [CCN] + TX, triamifos (1441) + TX, triarateno (1443) + TX, triazofos (820) + TX, triazurona (nome alternativo) + TX, triclorfona (824) + TX, trifenofós (1455) + TX, trinactina (nome alternativo) (653) + TX, vamidotiona (847) + TX, vaniliprol [CCN] e YI-5302 (código do composto) + TX,

um algicida selecionado do grupo de substâncias consistindo em betoxazina [CCN] + TX, dioctanoato de cobre (nome IUPAC) (170) + TX, sulfato de cobre (172) + TX, cibutrina [CCN] + TX, diclona (1052) + TX, diclorofeno (232) + TX, endotal (295) + TX, fentina (347) + TX, cal hidratada [CCN] + TX, nabame (566) + TX, quinoclamina (714) + TX, quinonamida (1379) + TX, simazina (730) + TX, acetato de trifenilestanho (nome IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestanho (nome IUPAC) (347) + TX,

um anti-helmíntico selecionado do grupo de substâncias consistindo em abamectina (1) + TX, crufomato (1011) + TX, doramectina (nome alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nome alternativo) [CCN] + TX, ivermectina (nome alternativo) [CCN] + TX, milbemicina oxima (nome alternativo) [CCN] + TX, moxidectina (nome alternativo) [CCN] + TX, piperazina [CCN] + TX, selamectina (nome alternativo) [CCN] + TX, espinosade (737) e tiofanato (1435) + TX,

um avicida selecionado do grupo de substâncias consistindo em cloralose (127) + TX, endrina (1122) + TX,

fentiona (346) + TX, piridin-4-amina (nome IUPAC) (23) e estricnina (745) + TX,

um bactericida selecionado do grupo de substâncias consistindo em 1-hidroxi-1*H*-piridino-2-tiona (nome IUPAC) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenossulfonamida (nome IUPAC) (748) + TX, sulfato de 8-hidroxiquinolina (446) + TX, bronopol (97) + TX, dioctanoato de cobre (nome IUPAC) (170) + TX, hidróxido de cobre (nome IUPAC) (169) + TX, cresol [CCN] + TX, diclorofeno (232) + TX, dipiritiona (1105) + TX, dodicina (1112) + TX, fenaminossulfe (1144) + TX, formaldeído (404) + TX, hidrargafeno (nome alternativo) [CCN] + TX, casugamicina (483) + TX, hidrato de cloridrato de casugamicina (483) + TX, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel (nome IUPAC) (1308) + TX, ntrapirina (580) + TX, octilinona (590) + TX, ácido oxolinico (606) + TX, oxitetraciclina (611) + TX, hidroxiquinolinassulfato de potássio (446) + TX, probenazol (658) + TX, estreptomicina (744) + TX, sesquissulfato de estreptomicina (744) + TX, tecloftalam (766) + TX, e tiomersal (nome alternativo) [CCN] + TX,

um agente biológico selecionado a partir do grupo de substâncias consistindo em *Adoxophyes orana* GV (nome alternativo) (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (nome alternativo) (13) + TX, *Amblyseius* spp. (nome alternativo) (19) + TX, *Anagrypha falcifera* NPV (nome alternativo) (28) + TX, *Anagrus atomus* (nome alternativo) (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (nome alternativo) (33) + TX, *Aphidius colemani* (nome alternativo) (34) + TX, *Aphidoletes*

aphidimyza (nome alternativo) (35) + TX, *Autographa*
californica NPV (nome alternativo) (38) + TX, *Bacillus*
firmus (nome alternativo) (48) + TX, *Bacillus sphaericus*
Neide (nome científico) (49) + TX, *Bacillus thuringiensis*
Berliner (nome científico) (51) + TX, *Bacillus*
thuringiensis subsp. *aizawai* (nome científico) (51) + TX,
Bacillus thuringiensis subsp. *israelensis* (nome científico)
(51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *japonensis* (nome
científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp.
kurstaki (nome científico) (51) + TX, *Bacillus*
thuringiensis subsp. *tenebrionis* (nome científico) (51) +
TX, *Beauveria bassiana* (nome alternativo) (53) + TX,
Beauveria brongniartii (nome alternativo) (54) + TX,
Chrysoperla carnea (nome alternativo) (151) + TX,
Cryptolaemus montrouzieri (nome alternativo) (178) + TX,
Cydia pomonella GV (nome alternativo) (191) + TX, *Dacnusa*
sibirica (nome alternativo) (212) + TX, *Diglyphus isaea*
(nome alternativo) (254) + TX, *Encarsia formosa* (nome
científico) (293) + TX, *Eretmocerus eremicus* (nome
alternativo) (300) + TX, *Helicoverpa zea* NPV (nome
alternativo) (431) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* e
H. megidis (nome alternativo) (433) + TX, *Hippodamia*
convergens (nome alternativo) (442) + TX, *Leptomastix*
dactylopii (nome alternativo) (488) + TX, *Macrolophus*
caliginosus (nome alternativo) (491) + TX, *Mamestra*
brassicae NPV (nome alternativo) (494) + TX, *Metaphycus*
helvolus (nome alternativo) (522) + TX, *Metarhizium*
anisopliae var. *acridum* (nome científico) (523) + TX,

Metarhizium anisopliae var. *anisopliae* (nome científico) (523) + TX, *Neodiprion sertifer* NPV e *N. lecontei* NPV (nome alternativo) (575) + TX, *Orius* spp. (nome alternativo) (596) + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (nome alternativo) (613) + TX, *Phytoseiulus persimilis* (nome alternativo) (644) + TX, vírus da poliedrose nuclear multicapsídeo de *Spodoptera exigua* (nome científico) (741) + TX, *Steinernema bibionis* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema carpocapsae* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema feltiae* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema glaseri* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobrave* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobravis* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema scapterisci* (nome alternativo) (742) + TX, *Steinernema* spp. (nome alternativo) (742) + TX, *Trichogramma* spp. (nome alternativo) (826) + TX, *Typhlodromus occidentalis* (nome alternativo) (844) e *Verticillium lecanii* (nome alternativo) (848) + TX, um esterilizante do solo selecionado do grupo de substâncias consistindo em iodometano (nome IUPAC) (542) e brometo de metila (537) + TX,

um quimioesterilizante selecionado do grupo de substâncias consistindo em afolato [CCN] + TX, bisazir (nome alternativo) [CCN] + TX, bussulfano (nome alternativo) [CCN] + TX, diflubenzurona (250) + TX, dimatif (nome alternativo) [CCN] + TX, hemel [CCN] + TX, hempa [CCN] + TX, metepa [CCN] + TX, metiotepa [CCN] + TX, afolato de metila [CCN] + TX, morzida [CCN] + TX, penflurona (nome alternativo) [CCN] + TX, tepa [CCN] + TX, tiohempa

(nome alternativo) [CCN] + TX, tiotepa (nome alternativo) [CCN] + TX, tretamina (nome alternativo) [CCN] e uredepa (nome alternativo) [CCN] + TX,

um feromônio de insetos selecionado do grupo de substâncias consistindo em acetato de (*E*)-dec-5-en-1-ila com (*E*)-dec-5-en-1-ol (nome IUPAC) (222) + TX, acetato de (*E*)-tridec-4-en-1-ila (nome IUPAC) (829) + TX, (*E*)-6-metilhept-2-en-4-ol (nome IUPAC) (541) + TX, acetato de (*E,Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-ila (nome IUPAC) (779) + TX, acetato de (*Z*)-dodec-7-en-1-ila (nome IUPAC) (285) + TX, (*Z*)-hexadec-11-enal (nome IUPAC) (436) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-11-en-1-ila (nome IUPAC) (437) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-13-en-11-in-1-ila (nome IUPAC) (438) + TX, (*Z*)-icos-13-en-10-ona (nome IUPAC) (448) + TX, (*Z*)-tetradec-7-en-1-al (nome IUPAC) (782) + TX, (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol (nome IUPAC) (783) + TX, acetato de (*Z*)-tetradec-9-en-1-ila (nome IUPAC) (784) + TX, acetato de (*7E,9Z*)-dodeca-7,9-dien-1-ila (nome IUPAC) (283) + TX, acetato de (*9Z,11E*)-tetradeca-9,11-dien-1-ila (nome IUPAC) (780) + TX, acetato de (*9Z,12E*)-tetradeca-9,12-dien-1-ila (nome IUPAC) (781) + TX, 14-metiloctadec-1-eno (nome IUPAC) (545) + TX, 4-metilnonan-5-ol com 4-metilnonan-5-ona (nome IUPAC) (544) + TX, alfa-multistriatina (nome alternativo) [CCN] + TX, brevicomina (nome alternativo) [CCN] + TX, codlelure (nome alternativo) [CCN] + TX, codlemona (nome alternativo) (167) + TX, cuelure (nome alternativo) (179) + TX, disparlure (277) + TX, acetato de dodec-8-en-1-ila (nome IUPAC) (286) + TX, acetato de dodec-9-en-1-ila (nome IUPAC) (287) + TX,

dodeca-8 + TX, acetato de 10-dien-1-ila (nome IUPAC) (284) + TX, dominicalure (nome alternativo) [CCN] + TX, 4-metiloctanoato de etila (nome IUPAC) (317) + TX, eugenol (nome alternativo) [CCN] + TX, frontalina (nome alternativo) [CCN] + TX, gossiplure (nome alternativo) (420) + TX, grandlure (421) + TX, grandlure I (nome alternativo) (421) + TX, grandlure II (nome alternativo) (421) + TX, grandlure III (nome alternativo) (421) + TX, grandlure IV (nome alternativo) (421) + TX, hexalure [CCN] + TX, ipsdienol (nome alternativo) [CCN] + TX, ipsenol (nome alternativo) [CCN] + TX, japonilure (nome alternativo) (481) + TX, lineatina (nome alternativo) [CCN] + TX, litlure (nome alternativo) [CCN] + TX, looplure (nome alternativo) [CCN] + TX, medlure [CCN] + TX, ácido megatomico (nome alternativo) [CCN] + TX, eugenol de metila (nome alternativo) (540) + TX, muscalure (563) + TX, acetato de octadeca-2,13-dien-1-ila (nome IUPAC) (588) + TX, acetato de octadeca-3,13-dien-1-ila (nome IUPAC) (589) + TX, orfralure (nome alternativo) [CCN] + TX, orictalure (nome alternativo) (317) + TX, ostramona (nome alternativo) [CCN] + TX, siglure [CCN] + TX, sordidina (nome alternativo) (736) + TX, sulcatol (nome alternativo) [CCN] + TX, acetato de tetradec-11-en-1-ila (nome IUPAC) (785) + TX, trimedlure (839) + TX, trimedlure A (nome alternativo) (839) + TX, trimedlure B₁ (nome alternativo) (839) + TX, trimedlure B₂ (nome alternativo) (839) + TX, trimedlure C (nome alternativo) (839) e trunc-call (nome alternativo) [CCN] + TX,

um repelente de insetos selecionado do grupo de substâncias consistindo em 2-(octiltio)etanol (nome IUPAC) (591) + TX, butopironoxila (933) + TX, butóxi (polipropilenoglicol) (936) + TX, adipato de dibutila (nome IUPAC) (1046) + TX, ftalato de dibutila (1047) + TX, succinato de dibutila (nome IUPAC) (1048) + TX, dietiltoluamida [CCN] + TX, carbato de dimetila [CCN] + TX, ftalato de dimetila [CCN] + TX, etil-hexanodiol (1137) + TX, hexamida [CCN] + TX, metoquina-butila (1276) + TX, metilneodecanamida [CCN] + TX, oxamato [CCN] e picaridina [CCN] + TX,

um inseticida selecionado do grupo de substâncias consistindo em 1-dicloro-1-nitroetano (nome IUPAC/ do Chemical Abstracts) (1058) + TX, 1,1-dicloro-2,2-bis (4- etilfenil)etano (nome IUPAC) (1056), + TX, 1,2- dicloropropano (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano com 1,3-dicloropropeno (nome IUPAC) (1063) + TX, 1-bromo-2-cloroetano (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (916) + TX, acetato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4- diclorofenil)etila (nome IUPAC) (1451) + TX, fosfato de 2,2-diclorovinila 2-etilsulfiniletíl-metila (nome IUPAC) (1066) + TX, dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenila (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (1109) + TX, tiocianato de 2-(2-butoxietóxi)etila (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (935) + TX, metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan- 2-il)fenila (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (1084) + TX, 2- (4-cloro-3,5-xililoxi)etanol (nome IUPAC) (986) + TX, fosfato de 2-clorovinila dietila (nome IUPAC) (984) + TX,

2-imidazolidona (nome IUPAC) (1225) + TX, 2-
 isovalerilindan-1,3-diona (nome IUPAC) (1246) + TX,
 metilcarbamato de 2-metil(prop-2-inil)aminofenila (nome
 IUPAC) (1284) + TX, laurato de 2-tiocianatoetila (nome
 IUPAC) (1433) + TX, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno (nome IUPAC)
 (917) + TX, dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-
 ila (nome IUPAC) (1283) + TX, metilcarbamato de 4-metil(prop-
 2-inil)amino-3,5-xilila (nome IUPAC) (1285) + TX,
 dimetilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclo-hex-1-enila
 (nome IUPAC) (1085) + TX, abamectina (1) + TX, acefato
 (2) + TX, acetamiprida (4) + TX, acetiona (nome
 alternativo) [CCN] + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina
 (9) + TX, acrilonitrila (nome IUPAC) (861) + TX,
 alanicarbe (15) + TX, aldicarbe (16) + TX, aldoxicarbe
 (863) + TX, aldrina (864) + TX, aletrina (17) + TX,
 alosamidina (nome alternativo) [CCN] + TX, alixicarbe (866)
 + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, alfa-ecdisona (nome
 alternativo) [CCN] + TX, fosfeto de alumínio (640) + TX,
 amiditiona (870) + TX, amidotioato (872) + TX, aminocarbe
 (873) + TX, amitona (875) + TX, Hidrogênio-oxalato de
 amitona (875) + TX, amitraz (24) + TX, anabasina (877)
 + TX, atidationa (883) + TX, AVI 382 (código do composto)
 + TX, AZ 60541 (código do composto) + TX, azadiractina
 (nome alternativo) (41) + TX, azametifos (42) + TX,
 azinfós-etila (44) + TX, azinfós-metila (45) + TX,
 azotoato (889) + TX, delta-endotoxinas de *Bacillus*
thuringiensis (nome alternativo) (52) + TX,
 hexafluorossilicato de bário (nome alternativo) [CCN] + TX,

polissulfeto de bário (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (892) + TX, bartrina [CCN] + TX, Bayer 22/190 (código de desenvolvimento) (893) + TX, Bayer 22408 (código de desenvolvimento) (894) + TX, bendiocarbe (58) + TX, benfuracarbe (60) + TX, bensultape (66) + TX, beta-ciflutrina (194) + TX, beta-cipermetrina (203) + TX, bifentrina (76) + TX, bioaletrina (78) + TX, isômero *S*-ciclopentenila de bioaletrina (nome alternativo) (79) + TX, bioetanometrina [CCN] + TX, biopermetrina (908) + TX, bioresmetrina (80) + TX, éter de bis(2-cloroetila) (nome IUPAC) (909) + TX, bistriflurona (83) + TX, bórax (86) + TX, brofenvalerato (nome alternativo) + TX, bromfenvinfós (914) + TX, bromocicleno (918) + TX, bromo-DDT (nome alternativo) [CCN] + TX, bromofos (920) + TX, bromofós-etila (921) + TX, bufencarbe (924) + TX, buprofezina (99) + TX, butacarbe (926) + TX, butatiofós (927) + TX, butocarboxim (103) + TX, butonato (932) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nome alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, arseniato de cálcio [CCN] + TX, cianeto de cálcio (444) + TX, polissulfeto de cálcio (nome IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarila (115) + TX, carbofurano (118) + TX, dissulfeto de carbono (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (945) + TX, tetracloreto de carbono (nome IUPAC) (946) + TX, carbofenotiona (947) + TX, carbossulfano (119) + TX, cartape (123) + TX, cloridrato de cartape (123) + TX, cevadina (nome alternativo) (725) + TX, clorbicicleno (960) + TX,

clordano (128) + TX, clordecona (963) + TX, clordimeforme (964) + TX, hidrocloreto de clordimeforme (964) + TX, cloretoxifós (129) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenvinfos (131) + TX, clorfluazurona (132) + TX, clormefos (136) + TX, clorofórmio [CCN] + TX, cloropicrina (141) + TX, clorfoxim (989) + TX, clorprazofos (990) + TX, clorpirimifos (145) + TX, clorpirimifós-metila (146) + TX, clortiofos (994) + TX, cromafenozida (150) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, cis-resmetrina (nome alternativo) + TX, cismetrina (80) + TX, cloxitrina (nome alternativo) + TX, cloetocarbe (999) + TX, closantel (nome alternativo) [CCN] + TX, clotianidina (165) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, arseniato de cobre [CCN] + TX, oleato de cobre [CCN] + TX, coumafos (174) + TX, coumitoato (1006) + TX, crotamitona (nome alternativo) [CCN] + TX, crotoxifos (1010) + TX, crufomato (1011) + TX, criolita (nome alternativo) (177) + TX, CS 708 (código de desenvolvimento) (1012) + TX, cianofenfos (1019) + TX, cianofos (184) + TX, ciantoato (1020) + TX, cicletrina [CCN] + TX, cicloprotrina (188) + TX, ciflutrina (193) + TX, cialotrina (196) + TX, cipermetrina (201) + TX, cifenotrina (206) + TX, ciromazina (209) + TX, citioato (nome alternativo) [CCN] + TX, *d*-limoneno (nome alternativo) [CCN] + TX, *d*-tetrametrina (nome alternativo) (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomete (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofurano (1034) + TX, deltametrina (223) + TX, demefiona (1037) + TX, demefiona-O (1037) + TX, demefiona-

S (1037) + TX, demetona (1038) + TX, demetona-metila (224) + TX, demetona-O (1038) + TX, demetona-O-metila (224) + TX, demetona-S (1038) + TX, demetona-S-metila (224) + TX, demetona-S-metilsulfona (1039) + TX, diafentiurona (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diamidafós (1044) + TX, diazinona (227) + TX, dicaptona (1050) + TX, diclofentiona (1051) + TX, diclorvos (236) + TX, diclifos (nome alternativo) + TX, dicresila (nome alternativo) [CCN] + TX, dicrotofos (243) + TX, diciclanila (244) + TX, dieldrina (1070) + TX, fosfato de dietila 5-metilpirazol-3-ila (nome IUPAC) (1076) + TX, diflubenzurona (250) + TX, dilor (nome alternativo) [CCN] + TX, dimeflutrina [CCN] + TX, dimefox (1081) + TX, dimetano (1085) + TX, dimetoato (262) + TX, dimetrina (1083) + TX, dimetilvinfos (265) + TX, dimetilano (1086) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinopropo (1093) + TX, dinosam (1094) + TX, dinoseb (1095) + TX, dinotefurano (271) + TX, diofenolano (1099) + TX, dioxabenzofós (1100) + TX, dioxacarbe (1101) + TX, dioxationa (1102) + TX, dissulfotona (278) + TX, diticrofós (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectina (nome alternativo) [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdisterona (nome alternativo) [CCN] + TX, EI 1642 (código de desenvolvimento) (1118) + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, EMPC (1120) + TX, empentrina (292) + TX, endossulfano (294) + TX, endotiona (1121) + TX, endrina (1122) + TX, EPBP (1123) + TX, EPN (297) + TX, epofenonano (1124) + TX, eprinomectina (nome

alternativo) [CCN] + TX, esfenvalerato (302) + TX, etafos (nome alternativo) [CCN] + TX, etiofencarbe (308) + TX, etiona (309) + TX, etiprol (310) + TX, etoato-metila (1134) + TX, etoprofos (312) + TX, formato de etila (nome IUPAC) [CCN] + TX, etil-DDD (nome alternativo) (1056) + TX, dibrometo de etileno (316) + TX, dicloreto de etileno (nome químico) (1136) + TX, óxido de etileno [CCN] + TX, etofenprox (319) + TX, etrimfós (1142) + TX, EXD (1143) + TX, famfur (323) + TX, fenamifos (326) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenclorfos (1148) + TX, fenetacarbe (1149) + TX, fenflutrina (1150) + TX, fenitrotiona (335) + TX, fenobucarbe (336) + TX, fenoxacrim (1153) + TX, fenoxicarbe (340) + TX, fenpiritrina (1155) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nome alternativo) + TX, fensulfotiona (1158) + TX, fentiona (346) + TX, fentiona-etila [CCN] + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronila (354) + TX, flonicamida (358) + TX, flubendiamida (No. Reg. CAS.: 272451-65-7) + TX, flucofurona (1168) + TX, fluciclofurona (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetila (1169) + TX, flufenorim [CCN] + TX, flufenoxurona (370) + TX, flufenprox (1171) + TX, flumetrina (372) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desenvolvimento) (1185) + TX, fonofós (1191) + TX, formetanato (405) + TX, hidrocloreto de formetanato (405) + TX, formotiona (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, fosmetilano (1194) + TX, fospirato (1195) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietano (1196) + TX, furatiocarbe (412) + TX, furetrina (1200)

+ TX, gama-cialotrina (197) + TX, gama-HCH (430) + TX,
 guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX,
 GY-81 (código de desenvolvimento) (423) + TX, halfenprox
 (424) + TX, halofenozida (425) + TX, HCH (430) + TX,
 HEOD (1070) + TX, heptaclor (1211) + TX, heptenofos (432)
 + TX, heterofos [CCN] + TX, hexaflumurona (439) + TX,
 HHDN (864) + TX, hidrametilnona (443) + TX, cianeto de
 hidrogênio (444) + TX, hidropreno (445) + TX, hiquincarbe
 (1223) + TX, imidacloprida (458) + TX, imiprotrina (460)
 + TX, indoxacarbe (465) + TX, iodometano (nome IUPAC)
 (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofós (1231) + TX,
 isobenzano (1232) + TX, isocarbofos (nome alternativo)
 (473) + TX, isodrina (1235) + TX, isofenfos (1236) + TX,
 isolano (1237) + TX, isoprocarbe (472) + TX, O-
 (metoxiaminotiofosforil) salicilato de isopropila (nome IUPAC)
 (473) + TX, isoprotiolano (474) + TX, isotioato (1244)
 + TX, isoxationa (480) + TX, ivermectina (nome alternativo)
 [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696)
 + TX, jodfenfos (1248) + TX, hormônio juvenil I (nome
 alternativo) [CCN] + TX, hormônio juvenil II (nome
 alternativo) [CCN] + TX, hormônio juvenil III (nome
 alternativo) [CCN] + TX, celevano (1249) + TX, quinopreno
 (484) + TX, lambda-cialotrina (198) + TX, arseniato de
 chumbo [CCN] + TX, lepimectina (CCN) + TX, leptofos
 (1250) + TX, lindano (430) + TX, lirimfós (1251) + TX,
 lufenurona (490) + TX, litidationa (1253) + TX,
 metilcarbamato de *m*-cumenila (nome IUPAC) (1014) + TX,
 fosfeto de magnésio (nome IUPAC) (640) + TX, malationa

(492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mazidox (1255) + TX, mecarbam (502) + TX, mecarfona (1258) + TX, menazona (1260) + TX, mefosfolano (1261) + TX, cloreto mercuroso (513) + TX, mosulfenfós (1263) + TX, metaflumizona (CCN) + TX, metam (519) + TX, metam-potássio (nome alternativo) (519) + TX, metam-sódio (519) + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofos (527) + TX, fluoreto de metanossulfonila (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + TX, metidationa (529) + TX, metiocarbe (530) + TX, metocrotofos (1273) + TX, metomila (531) + TX, metopreno (532) + TX, metoquina-butila (1276) + TX, metotrina (nome alternativo) (533) + TX, metoxiclor (534) + TX, metoxifenozida (535) + TX, brometo de metila (537) + TX, isotiocianato de metila (543) + TX, metil-clorofórmio (nome alternativo) [CCN] + TX, cloreto de metileno [CCN] + TX, metoflutrina [CCN] + TX, metolcarbe (550) + TX, metoxadiaazona (1288) + TX, mevinfos (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, milbemicina oxima (nome alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, mirex (1294) + TX, monocrotofos (561) + TX, morfotiona (1300) + TX, moxidectina (nome alternativo) [CCN] + TX, naftalofós (nome alternativo) [CCN] + TX, naleda (567) + TX, naftaleno (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1303) + TX, NC-170 (código de desenvolvimento) (1306) + TX, NC-184 (código do composto) + TX, nicotina (578) + TX, sulfato de nicotina (578) + TX, nifluridida (1309) + TX, nitenpiram (579) + TX, nitiazina (1311) + TX, nitrilacarbe (1313) + TX, complexo de nitrilacarbe 1:1 cloreto de zinco

(1313) + TX, NNI-0101 (código do composto) + TX, NNI-0250 (código do composto) + TX, nornicotina (nome tradicional) (1319) + TX, novalurona (585) + TX, noviflumurona (586) + TX, etilfosfonotioato de *O*-5-dicloro-4-iodofenila *O*-etila (nome IUPAC) (1057) + TX, fosforotioato de *O*-4-metil-2-oxo-2*H*-cromen-7-ila *O,O*-dietila (nome IUPAC) (1074) + TX, fosforotioato de *O*-6-metil-2-propilpirimidin-4-ila *O,O*-dietila (nome IUPAC) (1075) + TX, ditiapirofósfato de *O,O,O',O'*-tetrapropila (nome IUPAC) (1424) + TX, ácido oleico (nome IUPAC) (593) + TX, ometoato (594) + TX, oxamila (602) + TX, oxidemeton-metila (609) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidissulfotona (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, para-diclorobenzeno [CCN] + TX, parationa (615) + TX, paration-metila (616) + TX, penflurona (nome alternativo) [CCN] + TX, pentaclorofenol (623) + TX, laurato de pentaclorofenila (nome IUPAC) (623) + TX, permetrina (626) + TX, óleos de petróleo (nome alternativo) (628) + TX, PH 60-38 (código de desenvolvimento) (1328) + TX, fencaptona (1330) + TX, fenotrina (630) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolano (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosniclor (1339) + TX, fosfamidona (639) + TX, fosfina (nome IUPAC) (640) + TX, foxim (642) + TX, foxim-metila (1340) + TX, pirimetafos (1344) + TX, pirimicarbe (651) + TX, pirimifós-etila (1345) + TX, pirimifós-metila (652) + TX, isômeros de policlorodiciclopentadieno (nome IUPAC) (1346) + TX, policloroterpenos (nome tradicional) (1347) + TX, arsenito

de potássio [CCN] + TX, tiocianato de potássio [CCN] + TX, praletrina (655) + TX, precoceno I (nome alternativo) [CCN] + TX, precoceno II (nome alternativo) [CCN] + TX, precoceno III (nome alternativo) [CCN] + TX, primidofos (1349) + TX, profenofós (662) + TX, proflutrina [CCN] + TX, promacila (1354) + TX, promecarbe (1355) + TX, propafos (1356) + TX, propetamfos (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidationa (1360) + TX, protiofós (686) + TX, protoato (1362) + TX, protrifenbuto [CCN] + TX, pimetrozina (688) + TX, piraclofós (689) + TX, pirazofos (693) + TX, piresmetrina (1367) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridalila (700) + TX, piridafentiona (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, piriproxifeno (708) + TX, quássia (nome alternativo) [CCN] + TX, quinalfos (711) + TX, quinalfos-metila (1376) + TX, quinotiona (1380) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desenvolvimento) (1382) + TX, rafoxanida (nome alternativo) [CCN] + TX, resmetrina (719) + TX, rotenona (722) + TX, RU 15525 (código de desenvolvimento) (723) + TX, RU 25475 (código de desenvolvimento) (1386) + TX, riania (nome alternativo) (1387) + TX, rianodina (nome tradicional) (1387) + TX, sabadila (nome alternativo) (725) + TX, escradano (1389) + TX, sebufós (nome alternativo) + TX, selamectina (nome alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código do composto) + TX, SI-0205 (código do composto) + TX, SI-0404 (código do composto) + TX, SI-0405 (código do composto) + TX,

silafluofeno (728) + TX, SN 72129 (código de desenvolvimento) (1397) + TX, arsenito de sódio [CCN] + TX, cianeto de sódio (444) + TX, fluoreto de sódio (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1399) + TX, hexafluorossilicato de sódio (1400) + TX, pentaclorofenóxido de sódio (623) + TX, selenato de sódio (nome IUPAC) (1401) + TX, tiocianato de sódio [CCN] + TX, sofamida (1402) + TX, espinosade (737) + TX, espiromesifeno (739) + TX, espirotetramate [CCN] + TX, sulcofurona (746) + TX, sulcofurona-sódio (746) + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotepe (753) + TX, fluoreto de sulfurila (756) + TX, sulprofós (1408) + TX, óleos de alcatrão (nome alternativo) (758) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tazimcarbe (1412) + TX, TDE (1414) + TX, tebufenozida (762) + TX, tebufenpirade (763) + TX, tebupirimfós (764) + TX, teflubenzurona (768) + TX, teflutrina (769) + TX, temefos (770) + TX, TEPP (1417) + TX, teraletrina (1418) + TX, terbam (nome alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetracloroetano [CCN] + TX, tetraclorvinfos (777) + TX, tetrametrina (787) + TX, teta-cipermetrina (204) + TX, tiacloprida (791) + TX, tiafenox (nome alternativo) + TX, tiametoxam (792) + TX, ticrofós (1428) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiociclam (798) + TX, hidrogenoxalato de tiociclam (798) + TX, tiodicarbe (799) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometona (801) + TX, tionazina (1434) + TX, tiosultape (803) + TX, tiosultape-sódio (803) + TX, turingiensina (nome alternativo) [CCN] + TX, tolfenpirade (809) + TX, tralometrina (812) + TX,

transflutrina (813) + TX, transpermetrina (1440) + TX, triamifos (1441) + TX, triazamato (818) + TX, triazofos (820) + TX, triazurona (nome alternativo) + TX, triclorfona (824) + TX, triclormetafos-3 (nome alternativo) [CCN] + TX, tricloronate (1452) + TX, trifenofofós (1455) + TX, triflumurona (835) + TX, trimetacarbe (840) + TX, tripreno (1459) + TX, vamidotiona (847) + TX, vaniliprol [CCN] + TX, veratridina (nome alternativo) (725) + TX, veratrina (nome alternativo) (725) + TX, XMC (853) + TX, xililcarbe (854) + TX, YI-5302 (código do composto) + TX, zeta-cipermetrina (205) + TX, zetametrina (nome alternativo) + TX, fosfeto de zinco (640) + TX, zolaprofós (1469) e ZXI 8901 (código de desenvolvimento) (858) + TX, ciantraniliprole [736994-63-19] + TX, clorantraniliprole [500008-45-7] + TX, cienopirafeno [560121-52-0] + TX, ciflumetofeno [400882-07-7] + TX, pirifluquinazona [337458-27-2] + TX, espinetoram [187166-40-1 + 187166-15-0] + TX, espirotetramate [203313-25-1] + TX, sulfoxaflor [946578-00-3] + TX, flufiprole [704886-18-0] + TX, meperflutrina [915288-13-0] + TX, tetrametilflutrina [84937-88-2] + TX, triflumezopirima (divulgado em WO 2012/092115) + TX,

um moluscicida selecionado do grupo de substâncias consistindo em óxido de bis(tributilestanho) (nome IUPAC) (913) + TX, bromoacetamida [CCN] + TX, arseniato de cálcio [CCN] + TX, cloetocarbe (999) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, sulfato de cobre (172) + TX, fentina (347) + TX, fosfato férrico (nome IUPAC) (352) + TX, metaldeído (518) + TX, metiocarbe (530) + TX, niclosamida

(576) + TX, niclosamida-olamina (576) + TX, pentaclorofenol (623) + TX, pentaclorofenóxido de sódio (623) + TX, tazimcarbe (1412) + TX, tiodicarbe (799) + TX, óxido de tributilestanho (913) + TX, trifenmorfe (1454) + TX, trimetacarbe (840) + TX, acetato de trifenilestanho (nome IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestanho (nome IUPAC) (347) + TX, piriprol [394730-71-3] + TX,

um nematicida selecionado do grupo de substâncias consistindo em AKD-3088 (código do composto) + TX, 1,2-dibromo-3-cloropropano (nome IUPAC/Chemical Abstracts) (1045) + TX, 1,2-dicloropropano (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano com 1,3-dicloropropeno (nome IUPAC) (1063) + TX, 1,3-dicloropropeno (233) + TX, 1,1-dióxido de 3,4-diclorotetra-hidrotiofeno (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1065) + TX, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina (nome IUPAC) (980) + TX, ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-tiadiazinan-3-ilacético (nome IUPAC) (1286) + TX, 6-isopentenilaminopurina (nome alternativo) (210) + TX, abamectina (1) + TX, acetoprol [CCN] + TX, alanicarbe (15) + TX, aldicarbe (16) + TX, aldoxicarbe (863) + TX, AZ 60541 (código do composto) + TX, benclotiaz [CCN] + TX, benomila (62) + TX, butilpiridabeno (nome alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, carbofurano (118) + TX, dissulfeto de carbono (945) + TX, carbossulfano (119) + TX, cloropicrina (141) + TX, clorpirifós (145) + TX, cloetocarbe (999) + TX, citocininas (nome alternativo) (210) + TX, dazomete (216) + TX, DBCP (1045) + TX, DCIP

(218) + TX, diamidafós (1044) + TX, diclofentiona (1051) + TX, diclifos (nome alternativo) + TX, dimetoato (262) + TX, doramectina (nome alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nome alternativo) [CCN] + TX, etoprofós (312) + TX, dibrometo de etileno (316) + TX, fenamifos (326) + TX, fenpirad (nome alternativo) + TX, fensulfotiona (1158) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietano (1196) + TX, furfural (nome alternativo) [CCN] + TX, GY-81 (código de desenvolvimento) (423) + TX, heterofos [CCN] + TX, iodometano (nome IUPAC) (542) + TX, isamidofós (1230) + TX, isazofós (1231) + TX, ivermectina (nome alternativo) [CCN] + TX, cinetina (nome alternativo) (210) + TX, mecarfona (1258) + TX, metam (519) + TX, metam-potássio (nome alternativo) (519) + TX, metam-sódio (519) + TX, brometo de metila (537) + TX, isotiocianato de metila (543) + TX, milbemicina oxima (nome alternativo) [CCN] + TX, moxidectina (nome alternativo) [CCN] + TX, composição de *Myrothecium verrucaria* (nome alternativo) (565) + TX, NC-184 (código do composto) + TX, oxamila (602) + TX, forato (636) + TX, fosfamidona (639) + TX, fosfocarbe [CCN] + TX, sebufós (nome alternativo) + TX, selamectina (nome alternativo) [CCN] + TX, espinosade (737) + TX, terbam (nome alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetraclorotiofeno (nome IUPAC/do Chemical Abstracts) (1422) + TX, tiafenox (nome alternativo) + TX, tionazina (1434) + TX, triazofos (820) + TX, triazurona (nome alternativo) + TX, xilenóis [CCN] + TX, YI-5302 (código

do composto) e zeatina (nome alternativo) (210) + TX, fluensulfona [318290-98-1] + TX,

um inibidor da nitrificação selecionado do grupo de substâncias consistindo em etilxantato de potássio [CCN] e nitrapirina (580) + TX,

um ativador de plantas selecionado do grupo de substâncias consistindo em acibenzolar (6) + TX, acibenzolar-*S*-metila (6) + TX, probenazol (658) e extrato de *Reynoutria sachalinensis* (nome alternativo) (720) + TX,

um rodenticida selecionado do grupo de substâncias consistindo em 2-isovalerilindan-1,3-diona (nome IUPAC) (1246) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenossulfonamida (nome IUPAC) (748) + TX, alfa-cloroidrina [CCN] + TX, fosfeto de alumínio (640) + TX, antu (880) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, carbonato de bário (891) + TX, bistiosemi (912) + TX, brodifacoum (89) + TX, bromadiolona (91) + TX, brometalina (92) + TX, cianeto de cálcio (444) + TX, cloralose (127) + TX, clorofacinona (140) + TX, colecalciferol (nome alternativo) (850) + TX, coumaclor (1004) + TX, coumafurila (1005) + TX, coumatetralila (175) + TX, crimidina (1009) + TX, difenacoum (246) + TX, difetialona (249) + TX, difacinona (273) + TX, ergocalciferol (301) + TX, flocoumafeno (357) + TX, fluoroacetamida (379) + TX, flupropadina (1183) + TX, hidrocloreto de flupropadina (1183) + TX, gama-HCH (430) + TX, HCH (430) + TX, cianeto de hidrogênio (444) + TX, iodometano (nome IUPAC) (542) + TX, lindano (430) + TX, fosfeto de magnésio (nome IUPAC) (640) + TX, brometo de

metila (537) + TX, norbormida (1318) + TX, fosacetim (1336) + TX, fosfina (nome IUPAC) (640) + TX, fósforo [CCN] + TX, pindona (1341) + TX, arsenito de potássio [CCN] + TX, pirinurona (1371) + TX, scilirosida (1390) + TX, arsenito de sódio [CCN] + TX, cianeto de sódio (444) + TX, fluoroacetato de sódio (735) + TX, estricnina (745) + TX, sulfato de tálio [CCN] + TX, varfarina (851) e fosfeto de zinco (640) + TX,

um agente sinérgico selecionado do grupo de substâncias consistindo em piperonilato de 2-(2-butoxietóxi)etila (nome IUPAC) (934) + TX, 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexilciclohex-2-enona (nome IUPAC) (903) + TX, farnesol com nerolidol (nome alternativo) (324) + TX, MB-599 (código de desenvolvimento) (498) + TX, MGK 264 (código de desenvolvimento) (296) + TX, butóxido de piperonila (649) + TX, piprotal (1343) + TX, isômero de propila (1358) + TX, S421 (código de desenvolvimento) (724) + TX, sesamex (1393) + TX, sesasmolina (1394) e sulfóxido (1406) + TX,

um repelente de animais selecionado do grupo de substâncias consistindo em antraquinona (32) + TX, cloralose (127) + TX, naftenato de cobre [CCN] + TX, oxicloreto de cobre (171) + TX, diazinona (227) + TX, diciclopentadieno (nome químico) (1069) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, metiocarbe (530) + TX, piridin-4-amina (nome IUPAC) (23) + TX, tiram (804) + TX, trimetacarbe (840) + TX, naftenato de zinco [CCN] e ziram (856) + TX,

um virucida selecionado a partir do grupo de substâncias consistindo em imanina (nome alternativo) [CCN] e ribavirina (nome alternativo) [CCN] + TX,

um protetor de feridas selecionado do grupo de substâncias consistindo em óxido mercúrico (512) + TX, octilinona (590) e tiofanato-metila (802) + TX,

e compostos biologicamente ativos selecionados do grupo consistindo em azaconazol [60207-31-0] + TX, bitertanol [70585-36-3] + TX, bromuconazol [116255-48-2] + TX, ciproconazol [94361-06-5] + TX, difenoconazol [119446-68-3] + TX, diniconazol [83657-24-3] + TX, epoxiconazol [106325-08-0] + TX, fenbuconazol [114369-43-6] + TX, fluquinconazol [136426-54-5] + TX, flusilazol [85509-19-9] + TX, flutriafol [76674-21-0] + TX, hexaconazol [79983-71-4] + TX, imazalila [35554-44-0] + TX, imibenconazol [86598-92-7] + TX, ipconazol [125225-28-7] + TX, metconazol [125116-23-6] + TX, miclobutanila [88671-89-0] + TX, pefurazoato [101903-30-4] + TX, penconazol [66246-88-6] + TX, protoconazol [178928-70-6] + TX, pirifenox [88283-41-4] + TX, procloraz [67747-09-5] + TX, propiconazol [60207-90-1] + TX, simeconazol [149508-90-7] + TX, tebuconazol [107534-96-3] + TX, tetriconazol [112281-77-3] + TX, triadimefona [43121-43-3] + TX, triadimenol [55219-65-3] + TX, triflumizol [99387-89-0] + TX, triticonazol [131983-72-7] + TX, ancimidol [12771-68-5] + TX, fenarimol [60168-88-9] + TX, nuarimol [63284-71-9] + TX, bupirimato [41483-43-6] + TX, dimetirimol [5221-53-4] + TX, etirimol [23947-60-6] + TX,

dodemorfe [1593-77-7] + TX, fenpropidina [67306-00-7] + TX, fenpropimorfe [67564-91-4] + TX, espiroxamina [118134-30-8] + TX, tridemorfe [81412-43-3] + TX, ciprodinila [121552-61-2] + TX, mepanipirim [110235-47-7] + TX, pirimetanila [53112-28-0] + TX, fenpiclonila [74738-17-3] + TX, fludioxonila [131341-86-1] + TX, benalaxila [71626-11-4] + TX, furalaxila [57646-30-7] + TX, metalaxila [57837-19-1] + TX, R-metalaxila [70630-17-0] + TX, ofurace [58810-48-3] + TX, oxadixila [77732-09-3] + TX, benomila [17804-35-2] + TX, carbendazim [10605-21-7] + TX, debacarbe [62732-91-6] + TX, fuberidazol [3878-19-1] + TX, tiabendazol [148-79-8] + TX, clozolinato [84332-86-5] + TX, diclozolina [24201-58-9] + TX, iprodiona [36734-19-7] + TX, miclozolina [54864-61-8] + TX, procimidona [32809-16-8] + TX, vinclozolina [50471-44-8] + TX, boscalida [188425-85-6] + TX, carboxina [5234-68-4] + TX, fenfuram [24691-80-3] + TX, flutolanila [66332-96-5] + TX, mepronila [55814-41-0] + TX, oxicarboxina [5259-88-1] + TX, pentiopirade [183675-82-3] + TX, tifluzamida [130000-40-7] + TX, guazatina [108173-90-6] + TX, dodina [2439-10-3] [112-65-2] (base livre) + TX, iminoctadina [13516-27-3] + TX, azoxistrobina [131860-33-8] + TX, dimoxistrobina [149961-52-4] + TX, enestroburina {Proc. BCPC, Int. Congr., Glasgow, 2003, 1, 93} + TX, fluoxastrobina [361377-29-9] + TX, cresoxim-metila [143390-89-0] + TX, metominostrobina [133408-50-1] + TX, trifloxistrobina [141517-21-7] + TX, orisastrobina [248593-16-0] + TX, picoxistrobina [117428-

22-5] + TX, piraclostrobina [175013-18-0] + TX, ferbam [14484-64-1] + TX, mancozebe [8018-01-7] + TX, manebe [12427-38-2] + TX, metiram [9006-42-2] + TX, propinebe [12071-83-9] + TX, tiram [137-26-8] + TX, zinebe [12122-67-7] + TX, ziram [137-30-4] + TX, captafol [2425-06-1] + TX, captana [133-06-2] + TX, diclofluanida [1085-98-9] + TX, fluoroimida [41205-21-4] + TX, folpete [133-07-3] + TX, tolilfluanida [731-27-1] + TX, mistura de Bordeaux [8011-63-0] + TX, hidróxido de cobre [20427-59-2] + TX, oxicloreto de cobre [1332-40-7] + TX, sulfato de cobre [7758-98-7] + TX, óxido de cobre [1317-39-1] + TX, mancobre [53988-93-5] + TX, oxina-cobre [10380-28-6] + TX, dinocape [131-72-6] + TX, nitrotal-isopropila [10552-74-6] + TX, edifenfos [17109-49-8] + TX, iprobenfos [26087-47-8] + TX, isoprotiolano [50512-35-1] + TX, fosdifeno [36519-00-3] + TX, pirazofos [13457-18-6] + TX, tolclofos-metila [57018-04-9] + TX, acibenzolar-S-metila [135158-54-2] + TX, anilazina [101-05-3] + TX, bentiavalicarbe [413615-35-7] + TX, blasticidina-S [2079-00-7] + TX, quinometionato [2439-01-2] + TX, cloronebe [2675-77-6] + TX, clorotalonila [1897-45-6] + TX, ciflufenamida [180409-60-3] + TX, cimoxanila [57966-95-7] + TX, diclona [117-80-6] + TX, diclocimete [139920-32-4] + TX, diclomezina [62865-36-5] + TX, dicloran [99-30-9] + TX, dietofencarb [87130-20-9] + TX, dimetomorfe [110488-70-5] + TX, SYP-LI90 (Flumorph) [211867-47-9] + TX, ditianona [3347-22-6] + TX, etaboxam [162650-77-3] + TX, etridiazol [2593-15-9] + TX, famoxadona [131807-

57-3] + TX, fenamidona [161326-34-7] + TX, fenoxanila [115852-48-7] + TX, fentina [668-34-8] + TX, ferimzona [89269-64-7] + TX, fluazinam [79622-59-6] + TX, fluopicolida [239110-15-7] + TX, flussulfamida [106917-52-6] + TX, fen-hexamida [126833-17-8] + TX, fosetil-alumínio [39148-24-8] + TX, himexazol [10004-44-1] + TX, iprovalicarbe [140923-17-7] + TX, IKF-916 (Ciazofamida) [120116-88-3] + TX, casugamicina [6980-18-3] + TX, metassulfocarbe [66952-49-6] + TX, metrafenona [220899-03-6] + TX, pencicurona [66063-05-6] + TX, ftalida [27355-22-2] + TX, polioxinas [11113-80-7] + TX, probenazol [27605-76-1] + TX, propamocarbe [25606-41-1] + TX, proquinazida [189278-12-4] + TX, piroquilonina [57369-32-1] + TX, quinoxifeno [124495-18-7] + TX, quintozeno [82-68-8] + TX, enxofre [7704-34-9] + TX, tiadinila [223580-51-6] + TX, triazóxido [72459-58-6] + TX, triciclavol [41814-78-2] + TX, triforina [26644-46-2] + TX, validamicina [37248-47-8] + TX, zoxamida (RH7281) [156052-68-5] + TX, mandipropamida [374726-62-2] + TX, isopirazam [881685-58-1] + TX, sedaxano [874967-67-6] + TX, (9-diclorometileno-1,2,3,4-tetra-hidro-1,4-metano-naftalen-5-il)-amida do ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (revelada em WO 2007/048556) + TX, (3',4',5'-trifluoro-bifenil-2-il)-amida do ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (revelada em WO 2006/087343) + TX, [(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxi]-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-deca-hidro-6,12-di-hidróxi-4,6a,12b-trimetil-11-oxo-9-(3-

piridinil)-2*H*,11*H*nafto[2,1-*b*]pirano[3,4-*e*]piran-4-il]metilciclopropanocarboxilato [915972-17-7] + TX e 1,3,5-trimetil-N-(2-metil-1-oxopropil)-N-[3-(2-metilpropil)-4-[2,2,2-trifluoro-1-metóxi-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1*H*-pirazolo-4-carboxamida [926914-55-8] + TX.

[00205] As referências entre parênteses retos após os ingredientes ativos, por exemplo, [3878-19-1], se referem ao Número de Registro do Chemical Abstracts. Os parceiros de mistura acima descritos são conhecidos. Quando os ingredientes ativos estão incluídos no "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; Décima Terceira Edição; Editor: C. D. S. TomLin; The British Crop Protection Council] são descritos aí sob o número de entrada dado entre parênteses curvos acima anteriormente para o composto particular; por exemplo, o composto "abamectina" é descrito sob o número de entrada (1). Quando "[CCN]" é aqui adicionado acima ao composto particular, o composto em questão está incluído no "Compendium of Pesticide Common Names", que é acessível pela internet [A. Wood; "Compendium of Pesticide Common Names", Copyright[©] 1995-2004]; por exemplo, o composto "acetoprol" está descrito no endereço da internet

<http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html>.

[00206] A maioria dos ingredientes ativos descritos acima é referida anteriormente por um assim chamado "nome comum", o "nome comum ISO" relevante ou outro "nome comum" sendo usado em casos individuais. Se a designação não for um "nome comum", a natureza da designação alternativa usada ao invés

é dada entre parênteses para o composto particular; em esse caso é usado o nome IUPAC, o nome IUPAC/Chemical Abstracts, um "nome químico", um "nome tradicional", um "nome do composto" ou um "código de desenvolvimento" ou, se não for usada nenhuma dessas designações nem um "nome comum", é empregue um "nome alternativo". "No. Reg. CAS" significa o Número de Registro do Chemical Abstracts.

[00207] A mistura de ingredientes ativos dos compostos, de acordo com a qualquer uma das modalidades 1 a 25, com ingredientes ativos descritos acima comprehende um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, e um ingrediente ativo como descrito acima, preferencialmente, em uma razão de mistura de 100:1 a 1:6000, especialmente de 50:1 a 1:50, mais especialmente em uma razão de 20:1 a 1:20, ainda mais especialmente de 10:1 a 1:10, muito especialmente de 5:1 e 1:5, sendo dada especial preferência a uma razão de 2:1 a 1:2, e sendo do mesmo modo preferida uma razão de 4:1 a 2:1, acima de tudo uma razão de 1:1, ou 5:1, ou 5:2, ou 5:3, ou 5:4, ou 4:1, ou 4:2, ou 4:3, ou 3:1, ou 3:2, ou 2:1, ou 1:5, ou 2:5, ou 3:5, ou 4:5, ou 1:4, ou 2:4, ou 3:4, ou 1:3, ou 2:3, ou 1:2, ou 1:600, ou 1:300, ou 1:150, ou 1:35, ou 2:35, ou 4:35, ou 1:75, ou 2:75, ou 4:75, ou 1:6000, ou 1:3000, ou 1:1500, ou 1:350, ou 2:350, ou 4:350, ou 1:750, ou 2:750, ou 4:750. Essas razões de mistura são em peso.

[00208] As misturas descritas acima podem ser usadas em um método para controle de pragas, que comprehende aplicação de uma composição compreendendo uma mistura como descrita acima às pragas ou ao seu ambiente, com a exceção de um método

para tratamento cirúrgico ou terapêutico do corpo humano ou animal e métodos de diagnóstico praticados no corpo humano ou animal.

[00209] As misturas compreendendo um composto de, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, e um ou mais ingredientes ativos como descritos acima podem ser aplicadas, por exemplo, em uma forma única de "mistura pronta", em uma mistura para pulverização combinada composta por formulações separadas dos componentes dos ingredientes ativos individuais, tal como uma "mistura de tanque", e em um uso combinado dos ingredientes ativos individuais quando aplicados de modo sequencial, ou seja, um após o outro com um período relativamente curto, tal como algumas horas ou dias. A ordem de aplicação dos compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25, e dos ingredientes ativos como descritos acima não é essencial para realização da presente invenção.

[00210] As composições, de acordo com a invenção, podem também compreender auxiliares sólidos ou líquidos adicionais, tais como estabilizantes, por exemplo óleos vegetais não epoxidados ou epoxidados (por exemplo óleo de coco, óleo de colza ou óleo de soja epoxidado), antiespumantes, por exemplo óleo de silicone, conservantes, reguladores da viscosidade, ligantes e/ou agentes de aderência, fertilizantes ou outros ingredientes ativos para se alcançarem efeitos específicos, por exemplo bactericidas, fungicidas, nematicidas, ativadores das plantas, moluscicidas ou herbicidas.

[00211] As composições, de acordo com a invenção, são preparadas de um modo conhecido per se, na ausência de auxiliares por exemplo por trituração, crivagem e/ou compressão de um ingrediente ativo sólido e na presença de, pelo menos, um auxiliar, por exemplo por mistura íntima e/ou trituração do ingrediente ativo com o auxiliar (auxiliares). Estes processos para a preparação das composições e o uso dos compostos I para a preparação destas composições são também um assunto da invenção.

[00212] Os métodos de aplicação para as composições, isto é, os métodos de controle de pragas do tipo acima mencionado, tais como pulverização, atomização, empoeiramento, pincelamento, cobertura, dispersão ou derramamento - que são para ser selecionados de modo a se adequarem aos objetivos pretendidos das circunstâncias prevalecentes - e o uso das composições para controle de pragas do tipo acima mencionado, são outros assuntos da invenção. As taxas típicas de concentração se encontram entre 0,1 e 1000 ppm, preferencialmente, entre 0,1 e 500 ppm, de princípio ativo. A taxa de aplicação por hectare é geralmente 1 a 2000 g de ingrediente ativo por hectare, em particular 10 a 1000 g/ha, preferencialmente 10 a 600 g/ha.

[00213] Um método preferencial de aplicação na área da proteção de culturas é aplicação à folhagem das plantas (aplicação foliar), sendo possível selecionar a frequência e a taxa de aplicação para corresponder ao perigo de infestação da praga em questão. Alternativamente, o ingrediente ativo pode alcançar as plantas através do sistema

radicular (ação sistêmica), por encharcamento do local das plantas com uma composição líquida ou por incorporação do ingrediente ativo na forma sólida no lócus das plantas, por exemplo no solo, por exemplo na forma de grânulos (aplicação no solo). No caso de culturas de arrozais, tais grânulos podem ser doseados no arrozal inundado.

[00214] Os compostos da invenção e suas composições são também adequados para a proteção de material de propagação vegetal, por exemplo sementes, tais como frutos, tubérculos ou grãos, ou plantas de viveiro, contra pragas do tipo acima mencionado. O material de propagação pode ser tratado com o composto antes do plantio, por exemplo a semente pode ser tratada antes da semeadura. Alternativamente, o composto pode ser aplicado aos grãos de sementes (revestimento), quer por embebição dos grãos em uma composição líquida ou por aplicação de uma camada de uma composição sólida. É também possível aplicar as composições quando o material de propagação é plantado no local da aplicação, por exemplo no sulco da semente durante o processo de formação de fileiras. Estes métodos de tratamento para o material de propagação vegetal e o material de propagação vegetal assim tratado são assuntos adicionais da invenção. As taxas de tratamento típicas dependeriam da planta e da praga/fungos a serem controlados e estão geralmente entre 1 e 200 gramas por 100 kg de sementes, preferencialmente entre 5 e 150 gramas por 100 kg de sementes, tal como entre 10 e 100 gramas por 100 kg de sementes.

[00215] O termo semente abrange sementes e propágulos vegetais de todos os tipos, incluindo mas não se limitando a sementes verdadeiras, pedaços de sementes, rebentos, calos, bulbos, frutos, tubérculos, grãos, rizomas, estacas, brotos de estacas e similares, e significa em uma modalidade preferencial sementes verdadeiras.

[00216] A presente invenção comprehende também sementes revestidas ou tratadas com ou contendo um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25. O termo "revestidas ou tratadas com e/ou contendo" significa geralmente que o ingrediente ativo está maioritariamente na superfície da semente aquando da aplicação, embora uma parte maior ou menor do ingrediente possa penetrar no material de semente, dependendo do método de aplicação. Quando o referido produto de semente é (re)plantado pode absorver o ingrediente ativo. Em uma modalidade, a presente invenção torna disponível um material de propagação vegetal ao qual está aderido um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25. Adicionalmente é deste modo tornada disponível uma composição compreendendo um material de propagação vegetal tratado com um composto, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25.

[00217] O tratamento de sementes comprehende todas as técnicas adequadas de tratamento de sementes conhecidas na técnica, tais como tratamento de sementes, revestimento de sementes, empoeiramento de sementes, embebição de sementes e peletização de sementes. A aplicação de tratamento de sementes do composto, de acordo com qualquer uma das

modalidades 1 a 25, pode ser levada a cabo por quaisquer métodos conhecidos, tais como pulverização ou por empoeiramento das sementes antes da semeadura ou durante a semeadura/plantio das sementes.

[00218] As propriedades pesticidas/inseticidas dos compostos de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25 podem ser ilustradas através dos seguintes testes:

[00219] *Diabrotica balteata* (Lagarta da raiz do milho):

Rebentos de milho colocados em uma camada de ágar em placas de microtitulação de 24 poços foram tratados com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10.000 ppm por pulverização. Após a secagem, as placas foram infestadas com larvas L2 (6 a 10 por poço). As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 4 dias após a infestação. Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm: 1,2,6,9,15,16,17,19,20,21,22,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42, 43,44,45,46,58,59,61,62,64,e65.

[00220] *Euschistus heros* (Percevejo marrom neotropical): Atividade de Alimentação/contato

Folhas de soja em ágar em placas de microtitulação de 24 poços foram pulverizadas com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10.000 ppm. Após secagem, as folhas foram infestadas com ninfas N2. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 5 dias após a infestação. Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm: 1,2,6,9,15,16,17,19,20,21,22,33,34,35,36,37,38,39,40,41e42.

[00221] *Myzus persicae* (Afídeo do pêssego verde):
Atividade de Alimentação/Contato

Discos de folhas de girassol foram colocados em ágar em uma placa de microtitulação de 24 poços e pulverizados com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10.000 ppm. Após a secagem, os discos de folhas foram infestados com uma população de afídeos de idades mistas. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 6 dias após a infestação. Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm: 1,2,9,15,16,19,20,21,22,34,17,36,42e57.

[00222] *Plutella xylostella* (Traça das crucíferas):
Atividade de Alimentação/contato

Placas de microtitulação de 24 poços com dieta artificial foram tratadas com soluções de teste aquosas, preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10.000 ppm, por pipetagem. Após a secagem, as placas foram infestadas com larvas L2 (10 a 15 por poço). As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 5 dias após a infestação. Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm: 1,2,6,9,15,16,17,19,20,21,22,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42, 43,44,45,46e47.

[00223] *Spodoptera littoralis* (Curuquerê do algodoeiro egípcio): Atividade de Alimentação/contato

Discos de folhas de algodão foram colocados em ágar em placas de microtitulação de 24 poços e pulverizados com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de

estoque em DMSO a 10.000 ppm. Após a secagem, os discos de folhas foram infestados com cinco larvas L1. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 3 dias após a infestação. Os seguintes compostos resultaram em pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm: 1,2,6,9,15,16,18,18,19,20,21,22,33,34,35,36,37,38,39,40,41, 42,43,44,45e46.

[00224] *Tetranychus urticae* (Ácaro-aranha de duas manchas): Atividade de Alimentação/contato

Pulverizaram-se discos de folhas de feijoeiro em ágar, em placas de microtitulação de 24 poços, com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10'000 ppm. Após secagem, os discos de folhas foram infestados com uma população de ácaros de idades mistas. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade em uma população mista (estágios móveis) 8 dias após infestação. Os seguintes compostos resultaram em, pelo menos, 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm: 1,2,6,9,15,16,17,19,20,21,22,33,34,35,36,37,38,39,41,42e44.

[00225] *Thrips tabaci* (Tripes da cebola): Atividade de Alimentação/Contato

Discos de folhas de girassol foram colocados em ágar em placas de microtitulação de 24 poços e pulverizados com soluções de teste aquosas preparadas a partir de soluções de estoque em DMSO a 10.000 ppm. Após secagem, os discos de folhas foram infestados com uma população de tripes de idades mistas. As amostras foram avaliadas quanto à mortalidade 6 dias após a infestação. Os seguintes compostos resultaram em

pelo menos 80% de mortalidade a uma taxa de aplicação de 200 ppm: 6, 9, 16, 19, 20, 22, 22, 33, 34, 35, 36, 37, 40, 41, 42, 43, 45 e 46.

[00226] Os compostos da invenção podem ser distinguidos de compostos conhecidos em virtude da maior eficácia a taxas de aplicação baixas, o que pode ser verificado pelo perito na técnica usando os procedimentos experimentais delineados nos Exemplos, usando taxas de aplicação mais baixas, se necessário, por exemplo, 50 ppm, 12,5 ppm, 6 ppm, 3 ppm, 1,5 ppm, 0,8 ppm ou 0,2 ppm.

Dados de comparação biológicos:

[00227] O composto A é divulgado em WO2014/122083 como exemplo (Ic-2) (p. 82, Tabela 3). As atividades do composto A são comparadas com as atividades dos compostos 41 e 42, de acordo com a presente invenção. Os testes são levados a cabo a diferentes concentrações (ppm). Pode ser visto que os compostos 41 e 42 da presente invenção têm atividade surpreendentemente melhorada em comparação com o composto A.

a) Atividade inseticida contra *Plutella xylostella*
(Traça das crucíferas, larvicida L-2/3, alimentação/contato)

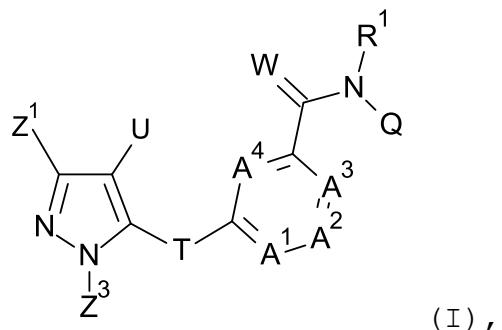
[00228] As plantas de couve chinesa foram pulverizadas com soluções de teste diluídas em uma câmara de aplicação. 1 dia após o tratamento, as folhas excisadas são colocadas em placas de Petri e infestadas com 10 L2 (2 replicados). As amostras são verificadas 5 dias após infestação quanto à mortalidade, comportamento de alimentação e regulação do crescimento.

Composto	Estrutura do composto	Concentração (ppm)	Mortalidade (%)
Cpd A		0,8	100
		0,2	100
		0,05	85
		0,0125	35
Cdp 41		0,8	100
		0,2	100
		0,05	100
		0,0125	90
Cdp 42		0,8	100
		0,2	100
		0,05	100
		0,0125	95

[00229] Além do mais, para além das propriedades inseticidas, foi mostrado que os compostos, de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25 têm propriedades de degradação melhoradas em comparação com compostos da técnica prévia. Adicionalmente foi mostrado que os compostos de acordo com qualquer uma das modalidades 1 a 25 são menos tóxicos para abelhas em comparação com compostos da técnica prévia.

REIVINDICAÇÕES

1. Composto da fórmula (I),



caracterizado por

R^1 ser selecionado de H, alquila-C₁-C₆, alquenila C₂-C₆, alquinila C₂-C₆, cicloalquila C₃-C₇, cicloalquila C₃-C₇- alquila-C₁-C₃, alquilcarbonila-C₁-C₆, alcoxcarbonila-C₁-C₆, arilalquila-(C₀-C₃) e heteroarilalquila-(C₀-C₃), em que cada uma de alquila-C₁-C₆, alquenila C₃-C₆, alquinila C₃-C₆, cicloalquila C₃-C₇, cicloalquila C₃-C₇- alquila C₁-C₃, alquilcarbonila-C₁-C₆, alcoxcarbonila-C₁-C₆, arilalquila-(C₀-C₃) e heteroarilalquila-(C₀-C₃) não ser substituído ou ser substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, ciano, alcóxi-C₁-C₆ e alcoxcarbonila-C₁-C₆;

Q ser selecionado de H, hidróxi, HC(=O)-, alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, alquenila C₂-C₆, alquinila C₂-C₆, cicloalquila C₃-C₇, heterocicloalquila C₃-C₇, cicloalquila C₃-C₇- alquila-C₁-C₃, alquila-C₁-C₃-cicloalquila C₃-C₇, arilalquila-(C₀-C₃), heteroarilalquila-(C₀-C₃), N- alquilamino-C₁-C₆, N- alquilcarbonilamino-C₁-C₆ e N,N-di(alquila-C₁-C₆)amino, em que cada um de alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, alquenila C₃-C₆, alquinila C₃-C₆, cicloalquila C₃-C₇, heterocicloalquila C₃-C₇, cicloalquila C₃-C₇- alquila-C₁-C₃, alquila-C₁-C₃-cicloalquila C₃-C₇, arilalquila-(C₀-C₃), heteroarilalquila-(C₀-C₃), N- alquilamino-C₁-C₆, N- alquilcarbonilamino-C₁-C₆ e N,N-di

(alquila-C₁-C₆) amino não ser substituído ou ser substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, hidroxila, nitro, amino, ciano, alcóxi-C₁-C₆, alcoxcarbonila-C₁-C₆, hidroxcarbonila, alquilcarbamoila-C₁-C₆, cicloalquilcarbamoila-C₃-C₆ e fenila;

W ser O ou S;

A¹ ser CR² ou N;

A² ser CR³ ou N;

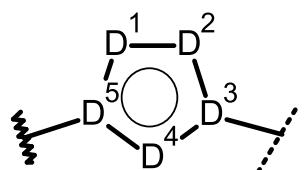
A³ ser CR⁴ ou N;

A⁴ ser CR⁵ ou N;

contanto que não mais do que 3 de A¹, A², A³ e A⁴ sejam N;

R², R³, R⁴ e R⁵ são independentemente selecionados de H, halogênio, ciano, nitro, alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, N-alcóxi-C₁-C₆-imino-alquila-C₁-C₃, alquilsulfanila-C₁-C₆, alquilsulfinila-C₁-C₆, alquilsulfonila-C₁-C₆, N-alquilamino-C₁-C₆ e N,N-di-alquilamino-C₁-C₆, em que cada um de alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, N-alcóxi-C₁-C₆-imino-alquila-C₁-C₃, alquilsulfanila-C₁-C₆, alquilsulfinila-C₁-C₆, alquilsulfonila-C₁-C₆, N-alquilamino-C₁-C₆ e N,N-di-alquilamino-C₁-C₆ não ser substituído ou ser substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, hidróxi, nitro, amino, ciano, alcóxi-C₁-C₆, alcoxcarbonila-C₁-C₆, hidroxcarbonila, alquilcarbamoila-C₁-C₆, cicloalquilcarbamoila-C₃-C₆ e fenila;

T ser uma heteroarila com 5 membros da fórmula



em que  indica a ligação ao grupo pirazol;

D¹ ser selecionado de CR^{6a}, N, NR^{6b}, O e S;

D² ser selecionado de CR^{7a}, N, NR^{7b}, O e S;

D³ ser C ou N;

D⁴ ser selecionado de CR^{8a}, N, NR^{8b} e O;

D⁵ ser C ou N;

contanto que, pelo menos, um de D¹, D², D³, D⁴ e D⁵ é selecionado de N, O e S, e que não mais do que um de D¹, D² e D⁴ é O ou S, e que, pelo menos, um de D³ e D⁵ é C;

R^{6a}, R^{7a} e R^{8a} são independentemente selecionados de H, halogênio, ciano, nitro, amino, alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, alquilcarbonila-C₁-C₆, alquilsulfanil-C₁-C₆, alquilsulfinila-C₁-C₆ e alquilsulfonila-C₁-C₆, em que cada um de alquila-C₁-C₆, alcóxi-C₁-C₆, alquilcarbonila-C₁-C₆, alquilsulfanila-C₁-C₆, alquilsulfinila-C₁-C₆, alquilsulfonila-C₁-C₆ não está substituído ou está substituído por 1 a 5 halogênios;

R^{6b}, R^{7b} e R^{8b} são independentemente selecionados de H e alquila-C₁-C₆, em que cada uma de alquila-C₁-C₆ não é substituída ou é substituída por 1 a 5 halogênios;

Z¹ ser selecionado de alquila-C₁-C₆, heterocicloalquila C₃-C₇, haloalquila-C₁-C₆, cicloalquila-C₃-C₆ e halocicloalquila-C₃-C₆, em que cada um de alquila-C₁-C₆, heterocicloalquila C₃-C₇, haloalquila-C₁-C₆, cicloalquila-C₃-C₆ e halocicloalquila-C₃-C₆ não ser substituído ou ser substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, hidróxi, nitro, amino, ciano, alcóxi-C₁-

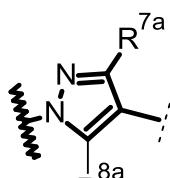
C₆, alcoxcarbonila-C₁-C₆, hidroxcarbonila, alquilcarbamoila-C₁-C₆, cicloalquilcarbamoila-C₃-C₆ e fenila;

U ser -OCHF₂;

Z³ ser selecionado de H alquila-C₁-C₆, cicloalquila-C₁-C₆, alquenila-C₂-C₆, alquinila-C₂-C₆, arila e heteroarila, em que cada uma de alquila-C₁-C₆, cicloalquila-C₁-C₆, alquenila-C₂-C₆, alquinila-C₂-C₆, arila e heteroarila não ser substituído ou ser substituído por 1 a 5 substituintes independentemente selecionados de halogênio, hidróxi, nitro, amino, ciano, alcóxi-C₁-C₆, alcoxcarbonila-C₁-C₆, hidroxcarbonila, alquilcarbamoila-C₁-C₆, cicloalquilcarbamoila-C₃-C₆ e fenila;

ou um seu sal ou N-óxido agroquimicamente aceitável.

2. Composto ou sal, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por T ser



T47

em que indica a ligação ao grupo pirazol.

3. Composto ou sal, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por

Z¹ ser selecionado de metila, etila, 1,1-dimetiletila, difluorometila, triclorometila, clorodifluorometila, diclorofluorometila, trifluorometila, bromodiclorometila, 1-fluoroetila, 1-fluoro-1-metiletila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, 1,2,2,2-tetrafluoroetila, 1-

cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetila, 2,2,2-tricloroetila, 2-cloro-2,2-difluoroetila, 1,1-difluoroetila, pentafluoroetila, heptafluoro-n-propila, heptafluoro-isopropila, nonafluoro-n-butila, ciclopropila, 1-clorociclopropila, 1-fluorociclopropila, 1-bromociclopropila, 1-ciano-ciclopropila, 1-trifluorometil-ciclopropila, ciclobutila e 2,2-difluoro-1-metil-ciclopropila.

4. Composto ou sal, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por

Z^1 ser $-CF_2CF_3$.

5. Composto ou sal, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por

Z^3 ser selecionado de H, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, s-butila, t-butila, etenila, 1-propenila, 1-propinila, ciclopropila, 1-butinila, difluorometila, triclorometila, clorodifluorometila, diclorofluorometila, trifluorometila, 1-fluoroetila, 1-fluoro-1-metiletila, 2-fluoroetila, 2,2-difluoroetila, 2,2,2-trifluoroetila, fenila, 2-clorofenila, 3-clorofenila, 4-clorofenila, 2,5-diclorofenila, 3,4-diclorofenila, 2,6-diclorofenila, 2,6-dicloro-4-trifluorometilfenila, 3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-ila, 4-NO₂-fenila e 3-cloro-piridin-2-ila.

6. Composto ou sal, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por

Z^3 ser metila.

7. Composição pesticida, caracterizada por compreender pelo menos, um composto, conforme definido em qualquer uma das

reivindicações 1 a 6, ou um seu sal ou N-óxido agroquimicamente aceitável, como ingrediente ativo e, pelo menos, um auxiliar.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada por compreender adicionalmente um ou mais outros agentes ativos em termos inseticidas, acaricidas, nematicidas e/ou fungicidas.

9. Método para controle de pragas caracterizado por compreender a aplicação de uma composição, conforme definida na reivindicação 7 ou 8, às pragas ou seu ambiente, com a exceção de um método para tratamento do corpo humano ou animal por cirurgia ou terapia e métodos de diagnóstico praticados no corpo humano ou animal.

10. Método para a proteção de material de propagação vegetal do ataque por pragas caracterizado por compreender tratamento do material de propagação ou do local, onde o material de propagação é plantado, com uma composição, conforme definida na reivindicação 7 ou 8.

11. Material de propagação vegetal revestido caracterizado por o revestimento do material de propagação vegetal compreender um composto, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.