

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

(21) **PI0710667-0 A2**

(22) Data de Depósito: 29/03/2007  
(43) Data da Publicação: 16/08/2011  
(RPI 2119)



(51) *Int.Cl.:*  
C07D 251/18 2006.01  
C07D 407/12 2006.01  
A01N 43/68 2006.01

(54) Título: **DIAMINO-1,3,5-TRIAZINAS N-SUBSTITUÍDAS COM RADICAIS BICÍCLICOS, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÕES DAS MESMAS, E SEU USO COMO HERBICIDAS E REGULADORES DE CRESCIMENTO DE PLANTA**

(57) Resumo: DIAMINO-1,3,5-TRIAZINAS N-SUBSTITUÍDAS COM RADICAIS BICÍCLICOS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÕES DAS MESMAS, E SEU USO COMO HERBICIDAS E REGULADORES DE CRESCIMENTO DE PLANTA. A presente invenção refere-se a um composto opticamente ativo de fórmula (1) ou um sal deste: em que os vários símbolos são tal como definido na reivindicação 1, ou refere-se a processos para sua preparação, a composições destes, e a seu uso como herbicidas ou reguladores de crescimento de planta.

(30) Prioridade Unionista: 11/04/2006 DE 10 2006 016 885.2

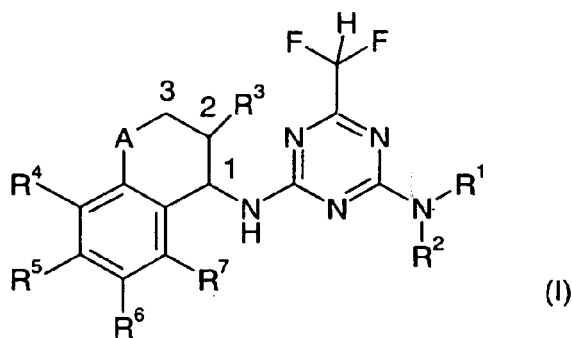
(73) Titular(es): Bayer Cropscience AG

(72) Inventor(es): Christopher Rosinger, Dieter Feucht, HansJörg Dietrich, Heinz Kehne, Klemens Minn, Martin Hills

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007002799 de 29/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/115695 de 18/10/2007





Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**DIAMINO-1,3,5-TRIAZINAS N-SUBSTITUÍDAS COM RADICAIS BICÍCLICOS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÕES DAS MESMAS, E SEU USO COMO HERBICIDAS E REGULADORES DE CRESCIMENTO DE PLANTA**".

A presente invenção refere-se ao campo de produtos agroquímicos, particularmente produtos agroquímicos para o controle de ervas daninhas ou vegetação indesejada e para proteção de planta.

Antecedentes da Invenção

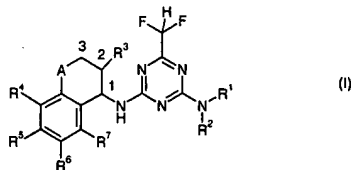
10 O WO-A-97/31904 descreve a preparação de 2-amino-4-bicicli- amino-1,3,5-triazinas e seu uso como herbicidas e reguladores de cresci- mento de planta. A referência geralmente descreve vários derivados de a- mino-1,3,5-triazina que são substituídos com alguns radicais compreenden- do um ou mais centros de quiralidade em princípio. O WO-A-2004/069814  
15 descreve isômeros ópticos específicos de 2-amino-4-bicicli- amino-1,3,5- triazinas. Algumas das substâncias ativas especificamente descritas não possuem propriedades aplicáveis otimizados, isto é, elas possuem desvan- tagens quando usadas, por exemplo possuem uma ação herbicida insufici- ente contra plantas nocivas, também limitações aplicáveis rígidas relaciona-  
20 das a condições meteorológicas, de clima e/ou de solo, também estreitam um espectro contra ervas daninhas ou também pequena seletividade de sa- fra.

Atualmente foi constatado que 2,4-diamino-1,3,5-triazinas sur- preendentemente específicas, portando radicais bicíclicos substituídos em  
25 um grupo de amino e radicais específicos no anel de triazina possuem pro- priedades aplicáveis vantajosas comparadas com compostos estruturalmen- te próximos conhecidos. Por exemplo, elas são herbicidas muito ativos que podem ser usados para o controle de uma faixa de ervas daninhas nocivas, possuindo eficácia de herbicida potente surpreendente ou escopo de espec-  
30 tro de erva daninha a ser controlado.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção refere-se aos compostos de fórmula (I) ou

sais destes,



na qual:

$R^1$  e  $R^2$  são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquenila,

(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquenila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquinila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquinila ou um radical de acila,

$R^3$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcóxi, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenilóxi

ou (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinilóxi, de preferência H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcóxi,

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio,

(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalcóxi, CN, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenilóxi ou (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinilóxi, mas pelo menos um deles é (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalcóxi, CN, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenilóxi ou (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinilóxi, de preferência

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio,

(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalcóxi ou CN, mas pelo menos um deles é (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalcóxi ou CN,

A é CH<sub>2</sub>, O ou uma ligação direta.

Para propósitos de referência na fórmula (I) certos átomos de carbono de anel são marcados de 1 a 3. Nos nomes químicos para os compostos de fórmula (I), os substituintes  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  são numerados consecutivamente de acordo com a nomenclatura IUPAC em que a numeração começa com o anel saturado começando com o átomo de carbono ligado ao nitrogênio do grupo de amino e anti-horário ao anel aromático ao mesmo

tempo que levando os átomos de C da ponte sem número. Por exemplo se A é um grupo de CH<sub>2</sub>, R<sup>4</sup> está na posição 5, R<sup>5</sup> na posição 6, R<sup>6</sup> na posição 7 e R<sup>7</sup> na posição 8; se A é uma ligação direta, R<sup>4</sup> está na posição 4, R<sup>5</sup> na posição 5, R<sup>6</sup> na posição 6 e R<sup>7</sup> na posição 7. Se A é um heteroátomo, a numeração da posição R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> depende de, ou que a posição de heteroátomo seja numerada 1, ou que o átomo de carbono ligado ao grupo de amino seja numerado 1.

Os compostos da fórmula (I) podem formar sais por adição de um ácido inorgânico ou orgânico adequado tais como, por exemplo, HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HNO<sub>3</sub>, ou um ácido carboxílico mono- ou bifuncional ou ácido sulfônico, a um grupo básico tais como, por exemplo, amino ou alquilamino.

No presente relatório descritivo de patente, incluindo as reivindicações acompanhantes, os substituintes acima mencionados possuem os seguintes significados:

15 Halogênio quer dizer flúor, cloro, bromo ou iodo.

O termo "halo" antes do nome de um radical quer dizer que este radical é parcialmente ou completamente halogenado, quer dizer, substituído por F, Cl, Br ou I em qualquer combinação.

A expressão "(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila" quer dizer um radical de hidrocarboneto saturado não-cíclico não-ramificado ou ramificado possuindo 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 átomos de carbono (indicado por uma faixa de átomos de C no parêntese), tal como, por exemplo um radical de metila, etila, propila, isopropila, 1-butila, 2-butila, 2-metilpropila ou *terc*-butila. O mesmo aplica-se aos grupos de alquila em radicais de composto tais como "alcoxialquila".

25 Radicais de alquila e também em grupos de composto, a não ser que de outra forma definido, de preferência possuem 1 a 4 átomos de carbono.

"(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Haloalquila" quer dizer um grupo de alquila mencionado sob a expressão "(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila" em que um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos pelo mesmo número de átomos de halogênio idênticos ou diferentes, tal como monoalquila, per-haloalquila, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CHFCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>FCHCl, CH<sub>2</sub>Cl, CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub> ou

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl.

"[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alcóxi](C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila" quer dizer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila que é substituída por (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcóxi.

5 "(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alcóxi" quer dizer um grupo de alcóxi cuja cadeia de carbono possui o significado dado sob a expressão "(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila". "Haloalcóxi" é, por exemplo, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ou O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl.

10 "(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alquenila" quer dizer uma cadeia de carbono não-cíclico não-ramificado ou ramificado possuindo um número de átomos de carbono que corresponde a esta faixa estabelecida e que contém pelo menos uma ligação dupla que possa ser localizada em qualquer posição do respectivo radical insaturado. "(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alquenila" conseqüentemente denota, por exemplo, o grupo de vinila, alila, 2-metil-2-propenila, 2-butenila, pentenila, 2-metilpentenila ou o hexenila.

15 "(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alquinila" quer dizer uma cadeia de carbono não-cíclica não-ramificada ou ramificada possuindo um número de átomos de carbono que corresponde a esta faixa estabelecida e que contém uma ligação tripla que possa ser localizada em qualquer posição do respectivo radical insaturado. "(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)Alquinila" conseqüentemente denota, por exemplo, o grupo de propargila, 1-metil-2-propinila, 2-butinila ou 3-butinila

20 "(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)Cicloalquila" denota radicais de alquila monocíclica, tais como o radical de ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila ou cicloexila.

25 "(C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)Cicloalquenila" denota um anel parcialmente insaturado não aromático carbocíclico possuindo 4 a 6 átomos de carbono, por exemplo 1-ciclobutenila, 2-ciclobutenila, 1-ciclopentenila, 2-ciclopentenila, 3-ciclopentenila, ou 1-cicloexenila, 2-cicloexenila, 3-cicloexenila, 1,3-cicloexadienila ou 1,4-cicloexadienila.

30 Um radical de acila é, em um amplo sentido, o radical de um ácido orgânico que é formado formalmente por remoção de um grupo de OH, por exemplo o radical de um ácido carboxílico e radicais de ácidos derivados deste, tais como ácido tiocarboxílico, ácidos iminocarboxílicos não-substituídos ou N-substituídos ou o radical de monoésteres carbônicos, áci-



mente definir grupos funcionais instáveis, por exemplo o radical de carbamila ou o radical de carbonilóxi de hidróxi, que são instáveis em meio aquoso neutro ou ácido e que desta forma não são preferidos ou são usados a título de seus sais estáveis ou produtos de degradação apenas, respectivamente.

Compostos da fórmula estabelecida (I) de acordo com a invenção ou seus sais em que radicais individuais possuem um dos significados preferidos que já foram estabelecidos ou são estabelecidos a seguir e particularmente aqueles mostrados nos exemplos da tabela, ou em particular aqueles em que dois ou mais dos significados preferidos que já foram estabelecidos ou que são estabelecidos a seguir são combinados, são de particular interesse, principalmente por causa da ação herbicida mais potente, melhor seletividade e/ou maior facilidade de preparação.

De particular interesse são compostos de fórmula (I) onde um radical selecionado do grupo de radicais  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  e A é de preferência definido tal como apresentado abaixo, em que a definição do radical é independente das definições dos outros radicais do referido grupo. Compostos preferidos de fórmula (I) contêm uma combinação de radicais do referido grupo que compreendem dois ou mais significados preferidos apresentados abaixo.

Nas seguintes definições preferidas, geralmente deve ser entendido que onde símbolos não são especificamente definidos para um grupo específico de compostos eles devem ser definidos tal como definido para os compostos na fórmula (I) ou a respectiva fórmula geral ou para compostos preferidos de fórmula (I) ou a respectiva fórmula preferida na descrição.

De preferência  $R^1$  é H,  $(C_1-C_4)$ alquila,  $(C_1-C_4)$ haloalquila,  $(C_3-C_4)$ alquenila,  $(C_3-C_4)$ alquinila ou um radical de acila possuindo 1 a 12 átomos de carbono.

Um radical de acila é em consequência disto de preferência CHO,  $-CO(C_1-C_6)$ alquila,  $-CO(C_1-C_6)$ haloalquila,  $-CO_2(C_1-C_6)$ alquila,  $-SO_2(C_1-C_6)$ alquila,  $-CO_2$ -fenila ou  $-CO$ -fenila em que cada fenila é não-substituída ou substituída por um ou mais radicais selecionados do grupo

consistindo em halogênio, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)haloalquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)haloalcóxi e NO<sub>2</sub>.

Mais preferivelmente R<sup>1</sup> é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, alila, propargila, CHO, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila ou -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila; ainda  
5 mais preferivelmente R<sup>1</sup> é H, CHO, COCH<sub>3</sub>, COCH<sub>2</sub>Cl, COCH(CH<sub>3</sub>)Cl ou COCF<sub>3</sub>; mais preferivelmente R<sup>1</sup> é H.

De preferência R<sup>2</sup> é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquila; mais preferivelmente R<sup>2</sup> é H ou (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)alquila; mais preferivelmente R<sup>2</sup> é H.

De preferência R<sup>3</sup> é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alquenila, (C<sub>2</sub>-  
10 C<sub>4</sub>)alquinila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alquenilóxi ou (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alquinilóxi, mais preferivelmente R<sup>3</sup> é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, mais preferivelmente R<sup>3</sup> é H ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, mais preferivelmente R<sup>3</sup> é H, metila ou etila.

De preferência R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> são cada um independentemente  
H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-  
15 C<sub>3</sub>)haloalcóxi, CN, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquenila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquinila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquenilóxi ou (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquinilóxi, mas pelo menos um deles é (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalcóxi, CN, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquenila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquinila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquenilóxi ou (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquinilóxi; mais preferivelmente R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-  
20 C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalcóxi ou CN, mas pelo menos um deles é (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalcóxi ou CN.

Mais preferivelmente R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, halogênio ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, mas pelo menos um  
25 destes, de preferência um destes é (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi.

Mais preferivelmente R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup> são cada um independentemente H, metila, F, Cl ou Br mas pelo menos um destes, de preferência um destes é metila, F, Cl ou Br.

Mais preferivelmente R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> e R<sup>7</sup> são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, halogênio ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi e R<sup>6</sup> é (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, halogênio ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi; mais preferivelmente R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> e R<sup>7</sup> são cada um  
30

independentemente H, metila, F ou Cl e  $R^6$  é metila, F, Cl ou Br.

De preferência A é  $CH_2$  ou uma ligação direta, particularmente uma ligação direta.

Compostos preferidos de fórmula (I) são aqueles em que

5  $R^1$  é H,  $(C_1-C_4)$ alquila,  $(C_1-C_4)$ haloalquila,  $(C_3-C_4)$ alquenila,  $(C_3-C_4)$ alquinila ou um radical de acila possuindo 1 a 12 átomos de carbono, em que acila de preferência é CHO,  $-CO(C_1-C_6)$ alquila,  $-CO(C_1-C_6)$ haloalquila,  $-CO_2(C_1-C_6)$ alquila,  $-SO_2(C_1-C_6)$ alquila,  $-CO_2$ -fenila ou  $-CO$ -fenila em que cada fenila é não-substituída ou substituída por um ou mais radicais selecionados do grupo consistindo em halogênio,  $(C_1-C_2)$ alquila,  $(C_1-C_2)$ haloalquila,  $(C_1-C_2)$ alcóxi,  $(C_1-C_2)$ haloalcóxi e  $NO_2$ ,

$R^2$  é H,  $(C_1-C_4)$ alquila ou  $(C_1-C_4)$ haloalquila, de preferência H ou  $(C_1-C_2)$ alquila, mais preferivelmente H,

15  $R^3$  é H,  $(C_1-C_3)$ alquila ou  $(C_1-C_3)$ alcóxi, de preferência H ou  $(C_1-C_3)$ alquila, mais preferivelmente H, metila ou etila;

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  são cada um independentemente H,  $(C_1-C_3)$ alquila, halogênio ou  $(C_1-C_3)$ alcóxi, mas pelo menos um deles é  $(C_1-C_3)$ alquila, halogênio ou  $(C_1-C_3)$ alcóxi, e

20 A é  $CH_2$ , O ou uma ligação direta, de preferência A é  $CH_2$  ou uma ligação direta, em particular uma ligação direta.

Compostos mais preferidos de fórmula (I) são aqueles em que:

$R^1$  é H,  $(C_1-C_3)$ alquila,  $(C_1-C_3)$ haloalquila, alila, propargila, CHO,  $-CO(C_1-C_3)$ alquila ou  $-CO(C_1-C_3)$ haloalquila, de preferência H, CHO,  $CO-CH_3$ ,  $COCH_2Cl$ ,  $COCH(CH_3)Cl$  ou  $COCF_3$ , mais preferivelmente H,

25  $R^2$  é H ou  $(C_1-C_2)$ alquila, de preferência H,

$R^3$  é H,  $(C_1-C_3)$ alquila ou  $(C_1-C_3)$ alcóxi, de preferência H ou  $(C_1-C_3)$ alquila, mais preferivelmente H, metila ou etila,

30  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, metila, F, Cl ou Br, de preferência H, metila, F ou Cl, mas pelo menos um deles é metila, F, Cl ou Br, de preferência metila, F ou Cl, e

A é  $CH_2$ , O ou uma ligação direta, de preferência A é  $CH_2$  ou uma ligação direta, em particular uma ligação direta.

Também compostos preferidos de fórmula (I) são aqueles em que:

$R^1$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquenila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquinila ou um radical de acila possuindo 1 a 12 átomos de carbono, em que acila de preferência é CHO, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)haloalquila, -CO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, -SO<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, -CO<sub>2</sub>-fenila ou -CO-fenila em que cada fenila é não-substituída ou substituída por um ou mais radicais selecionados do grupo consistindo em halogênio, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)haloalquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)haloalcóxi e NO<sub>2</sub>,

$R^2$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquila, de preferência H ou (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)alquila, mais preferivelmente H,

$R^3$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, de preferência H ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, mais preferivelmente H, metila ou etila,

$R^4$ ,  $R^5$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, halogênio ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, e  $R^6$  é (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, halogênio ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, e

A é CH<sub>2</sub>, O ou uma ligação direta, em que de preferência A é CH<sub>2</sub> ou uma ligação direta, em particular uma ligação direta.

Compostos mais preferidos de fórmula (I) são aqueles em que:

$R^1$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, alila, propargila, CHO, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila ou -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, de preferência H, CHO, CO-CH<sub>3</sub>, COCH<sub>2</sub>Cl, COCH(CH<sub>3</sub>)Cl ou COCF<sub>3</sub>, mais preferivelmente H,

$R^2$  é H ou (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)alquila, de preferência H,

$R^3$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, de preferência H ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, mais preferivelmente H, metila ou etila,

$R^4$ ,  $R^5$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, metila, F, Cl ou Br, de preferência H, metila, F ou Cl,

$R^6$  é metila, F, Cl ou Br, de preferência metila, F ou Cl, e

A é CH<sub>2</sub>, O ou uma ligação direta, em que de preferência A é CH<sub>2</sub> ou uma ligação direta, em particular uma ligação direta.

Compostos especialmente preferidos de fórmula (I) são aqueles em que:

$R^1$  é H,

$R^2$  é H,

$R^3$  é H ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, de preferência H, metila ou etila,

$R^4$ ,  $R^5$  e  $R^7$  são cada um independentemente selecionados do grupo consistindo em H, metila, F, Cl e Br, de preferência H, metila, F e Cl e  $R^6$  é metila, F, Cl ou Br, de preferência é metila, F ou Cl, e

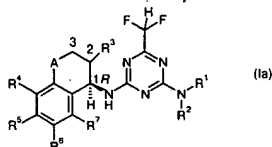
A é CH<sub>2</sub>, O ou uma ligação direta, de preferência CH<sub>2</sub> ou uma ligação direta, em particular uma ligação direta.

Os compostos de fórmula (I) contêm pelo menos um centro de assimetria na posição 1 marcada e compreendem todos os estereoisômeros que são abrangidos pela fórmula (I) com relação a posição 1 marcada e centros de assimetria opcionalmente adicionais, e suas misturas. Os compostos mencionados pela última vez da fórmula (I) podem conter um ou mais átomos de carbono assimétricos adicionais e/ou ligações duplas que não são estabelecidos especificamente na fórmula (I). Será entendido que a presente invenção abrange tanto os isômeros puros quanto misturas destes, incluindo as misturas racêmicas.

Os possíveis estereoisômeros que são definidos por sua forma espacial específica, tais como enantiômeros, diastereômeros, Z- e E-isômeros, são todos abrangidos pela fórmula (I) e podem ser obtidos por métodos habituais de misturas dos estereoisômeros, ou então ser preparados por reações estereosseletiva em combinação com o uso de materiais de partida estereoquimicamente puros.

A invenção também abrange quaisquer formas de tautômero de ceto e enol e misturas e sais destes, se respectivos grupos funcionais estiverem presentes.

Com relação ao centro de assimetria na posição 1 marcada, os estereoisômeros foram constatados diferirem em suas propriedades, tais como na eficácia de herbicida. Compostos preferidos de fórmula (I) são compostos da fórmula (Ia) ou sais destes,



em que a configuração estereoquímica na posição 1 marcada é 60 a 100 % de (*R*), de preferência 70 a 100 % de (*R*), em particular 80 a 100 % de (*R*), com base no conteúdo de estereoisômeros possuindo configurações (*R*) e (*S*) nesta posição.

5 A configuração estereoquímica na posição 1 marcada dos compostos preferidos (Ia) é predominantemente (*R*) de acordo com o sistema de Cahn-Ingold-Prelog, com a condição de que os 4 substituintes no átomo de C quiral marcado 1 possuam a seguinte ordenação:

1. átomo de N,
- 10 2. átomo de C vizinho no anel de benzeno,
3. átomo de C de anel de grupo CHR<sup>3</sup>,
4. átomo de hidrogênio,

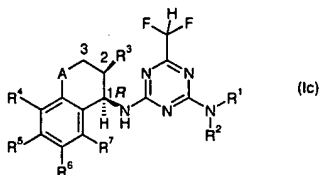
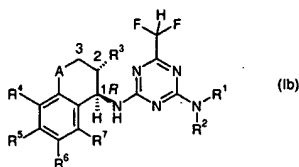
(vide também orientação de ligações indicada na fórmula (Ia) para o "isômero (*R*)"). Embora a configuração estereoquímica de compostos (Ia) seja em conseqüência disto geralmente designada como configuração (*R*), deve ser notado que compostos específicos de fórmula (Ia) possuindo mesma estrutura estereoquímica correspondem à configuração (*S*) de acordo com a nomenclatura de Cahn-Ingold-Prelog. Por exemplo, se R<sup>3</sup> é um grupo de alcóxi, o grupo CHR<sup>3</sup> normalmente possuiria uma posição antes do átomo de C vizinho do anel de benzeno. Por esse motivo a configuração daqueles compostos alcoxissubstituídos de fórmula (Ia) normalmente é a configuração (*S*) de acordo com a nomenclatura estereoquímica de Cahn-Ingold-Prelog. No entanto, no contexto da fórmula geral (Ia) e outras fórmulas gerais de compostos opticamente ativos mencionados abaixo, aqueles compostos são compostos representando a "configuração (*R*)" com relação ao átomo de C marcado 1, aplicando a ordenação geral de substituintes tal como mencionado para a fórmula (Ia) acima. Se um nome químico completo de um composto específico de fórmula (Ia) ou de outras fórmulas de compostos opticamente ativos é dado, no entanto, a nomenclatura de Cahn-Ingold-Prelog é estritamente aplicada a não ser que mencionada de outra forma, e um tal composto de fórmula (Ia) pode então possuir a configuração (*S*) tal como explicado acima.

Os compostos preferidos (Ia) também compreendem todos os estereoisômeros que são abrangidos pela fórmula (I) devido aos centros adicionais de assimetria, e suas misturas. Tais compostos da fórmula (I) contêm, por exemplo um ou mais átomos de carbono assimétricos adicionais ou então ligações duplas que não são estabelecidos especificamente na fórmula (I). Será entendido que a presente invenção abrange ambos os isômeros puros e misturas mais ou menos enriquecidas destes, onde o átomo de carbono assimétrico na posição 1 marcada está na configuração (*R*) ou, em misturas, um composto ou compostos de mesma constituição química possuem a configuração (*R*) na posição 1 marcada ou estão presentes em uma relação em que compostos possuindo a configuração *R* estão predominantemente presentes (pelo menos 60 % de configuração (*R*)) embora os outros átomo(s) de carbono assimétrico(s) possam estar presentes em forma racêmica ou sejam mais ou menos redissolvidos também. Contanto que a condição para a configuração estereoquímica na posição 1 marcada seja alcançada, os possíveis estereoisômeros que são definidos por sua forma espacial específica, tais como enantiômeros, diastereômeros, *Z*- e *E*-isômeros, são todos os abrangidos pela fórmula (I) e podem ser obtidos por métodos habituais de misturas dos estereoisômeros, ou então ser preparados por reações estereosseletivas em combinação com o uso de materiais de partida estereoquimicamente puros.

Um outro centro de assimetria pode estar presente no átomo de carbono marcado 2 na fórmula (I), com a condição de que o  $R^3$  grupo seja diferente de hidrogênio, em cujo caso o composto da invenção pode existir como pelo menos duas formas estereoisoméricas puras, o átomo de carbono assimétrico adicional possuindo configuração (*R*) ou (*S*) de acordo com o sistema de Cahn-Ingold-Prelog, isto é, isômeros puros possuindo a configuração (*1R, 2R*) ou (*1R, 2S*) selecionadas dos quatro estereoisômeros puros que existem em princípio. Além disso dependendo da natureza dos grupos  $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6$  e  $R^7$ , outros átomos de carbono assimétricos podem estar presentes.

Preferidos são também compostos de fórmulas (Ib) e (Ic), que

são estereoisômeros dos compostos de fórmula geral (I) ou (Ia) em que as configurações nos átomos de carbono marcados 1 e 2 são especificamente definidas,



5

em que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  e A são tal como definido na fórmula (I), com a condição de que o grupo de  $R^3$  seja diferente de hidrogênio, e em que a configuração estereoquímica na posição 1 marcada é 100 % de (R), ou também as misturas de substância opticamente ativas de enantiômeros possuindo 60 a 100 % de (R), de preferência 70 a 100 % de (R), em particular 80 a 100 % de (R), com base no conteúdo de estereoisômeros possuindo configurações (R) e (S) nesta posição. A definição da configuração (R) é desse modo definida pela fórmula mostrada e em conformidade com a definição mencionada para fórmula (Ia) já acima.

15 Nos compostos (Ib), o grupo  $R^3$  é orientado em transposição relativa ao átomo de N vicinal.

Nos compostos (Ic), o grupo  $R^3$  é cis-orientado relativo ao átomo de N vicinal.

20 Preferidos são compostos de fórmula (I), (Ia), (Ib) ou (Ic) em que  $R^3$  é (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcóxi; e

os outros símbolos são tal como definido na fórmula (I) ou como de preferência definido para fórmula (I).

Mais preferidos são compostos de fórmula (Ib) e (Ic), em que

$R^1$  e  $R^2$  são cada um H,

25  $R^3$  é metila ou etila,

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, metila, Br,

Cl ou F mas pelo menos um deles é metila, Br, Cl ou F, e

A é CH<sub>2</sub>, O ou uma ligação direta.

Também mais preferidos são compostos de fórmula (Ia) e (Ib), em que

$R^1$  e  $R^2$  são cada um H, e

$R^3$  é metila ou etila,

5  $R^4$ ,  $R^5$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, metila, Br, Cl ou F, e

$R^6$  é metila, Br, Cl ou F, e

A é  $\text{CH}_2$ , O ou uma ligação direta.

10 Preferidos são também os compostos (Ib) ou (Ic) em misturas de estereoisômeros onde a configuração estereoquímica na posição 1 marcada é 60 a 100 % de (*R*), de preferência 70 a 100 % de (*R*), em particular 80 a 100 % de (*R*), com base no conteúdo de estereoisômeros possuindo configurações (*R*) e (*S*) na posição 1 marcada. Por exemplo, misturas de compostos (Ib) e (Ic), tais como a mistura de 50:50 possuindo a configuração  
15 (*1R,2RS*) são também preferidas assim como misturas possuindo uma relação onde (Ib) ou (Ic) está presente em um excesso.

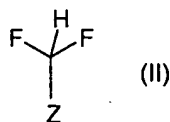
Também preferidos são os compostos racêmicos em que os compostos (Ib) (composto 1,2-trans) ou (Ic) (composto 1,2-cis) estão presentes juntos com seus (*1S*)-enantiômeros.

20 Compostos de fórmula (I) acima podem ser preparados pela aplicação ou adaptação de métodos conhecidos (isto é métodos até agora usados ou descritos na literatura), por exemplo como geralmente descrito em WO-A-97/29095, WO-A-2004/069814 e referências citadas nestes, e tal como mais adiante descrito.

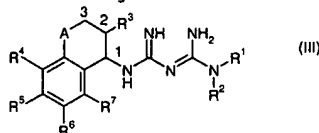
25 Na seguinte descrição onde símbolos aparecendo em fórmulas não são especificamente definidos, deve ser entendida que eles são "tal como aqui anteriormente definido" de acordo com a primeira definição de cada símbolo no relatório descritivo ou nas respectivas definições preferidas.

30 Deve ser entendido que nas descrições dos seguintes processos, as seqüências podem ser desempenhadas em diferentes ordens, e que grupos de proteção adequados podem ser requeridos para obter os compostos buscados.

De acordo com um aspecto da presente invenção, compostos de fórmula (I) podem ser preparados pela reação de um composto de fórmula geral (II),

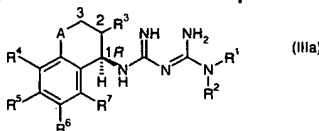


- 5 em que Z é um grupo funcional selecionado do grupo consistindo em éster carboxílico, ortoéster carboxílico, cloreto de ácido carboxílico, carboxamida, ciano, anidrido carboxílico ou triclorometila, com um composto de biguanidina de fórmula (III) ou um sal de adição de ácido destes,



- 10 em que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> e A e a configuração na posição 1 marcada são tal como definido no composto de fórmula (I) a ser preparado.

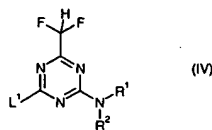
Para a preparação de compostos de fórmula (Ia), de preferência compostos de fórmula (IIIa) são usados no processo,



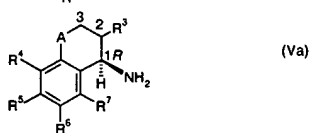
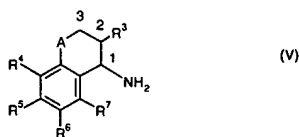
- 15 em que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> e A e a configuração na posição 1 marcada são tal como definido no composto de fórmula (Ia) a ser preparado.

- A reação geralmente pode ser desempenhada, por exemplo na presença de uma base, em um solvente inerte tal como tetraidrofurano, dioxano, acetonitrila, N,N-dimetilformamida, metanol ou etanol, em uma temperatura de 0°C à temperatura de refluxo do solvente, de preferência em 20°C a 60°C. Por exemplo, a base pode ser um hidróxido de metal alcalino, hidreto de metal alcalino, carbonato de metal alcalino, alcóxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino-terroso, ou uma base orgânica tal como uma amina terciária por exemplo trietilamina, ou 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).
- 20
- 25

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, os referidos compostos de fórmula (I), ou de preferência (Ia), podem também ser preparados pela reação de um composto de fórmula geral (IV),



em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são tal como definido no composto de fórmula (I) a ser preparado, e L<sup>1</sup> é um grupo de partida tal como cloro, triclорометилa, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alquilsulfonila, fenilsulfonila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquil-fenilsulfonila, com uma amina de fórmula (V) ou (Va), respectivamente, ou um sal de adição de ácido destes,



em que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> e A são tal como definido no composto de fórmula (I) a ser preparado.

A reação é geralmente desempenhada na presença de uma base, em um solvente inerte, por exemplo um solvente orgânico polar tal como tetraidrofurano, dioxano, acetonitrila, N,N-dimetilformamida, metanol ou etanol, em uma temperatura de 0°C à temperatura de refluxo do solvente, de preferência em 20°C a 100°C. A base é geralmente um hidróxido de metal alcalino, hidreto de metal alcalino, carbonato de metal alcalino, alcóxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino-terroso, ou uma base orgânica tal como uma amina terciária por exemplo trietilamina, ou 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).

O processo é conhecido em termos gerais de por exemplo Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A.R. Katritzky and C.W. Rees, Pergamon Press, Oxford, Nova Iorque, 1984, Vol.3; parte 2B; ISBN 0-08-030703-5, S. 482.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, onde um de R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> na fórmula (I) é (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquenila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquenila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquinila ou (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquinila, compostos da invenção de fórmula (I) podem ser preparados pela reação do composto correspondente de fórmula (I) em que o referido R<sup>1</sup> ou R<sup>2</sup> respec-

tivamente é H, e os outros radicais e as configurações são tal como definido na fórmula (I) (= compostos da fórmula (I'), vide reivindicação 7 do processo), com um agente de alquilação de fórmula (VI) ou (VII) respectivamente:



5 em que  $L^2$  é um grupo de partida, geralmente halogênio, de preferência cloro, bromo ou iodo, ou uma porção de alquil- ou fenil-sulfonilóxi tal como sulfonilóxi de metila ou 4-toluenosulfonilóxi. Dependendo das quantidades e reatividade de reagentes usados e a reatividade do produto, o composto de fórmula (I) é então o produto de uma mono- ou dialquilação. A reação é ge-  
10 ralmente desempenhada em um solvente inerte tal como tetraidrofurano, dioxano, acetonitrila ou N,N-dimetilformamida em uma temperatura de 0°C à temperatura de refluxo do solvente, de preferência em 20°C a 100°C.

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, compostos de fórmula (I), em que um de  $R^1$  ou  $R^2$  é um radical de acila, podem  
15 ser preparados pela reação do correspondente composto de fórmula (I) em que o referido  $R^1$  ou  $R^2$  respectivamente é H, e os outros radicais e as configurações são tal como definido na fórmula (I) ou fórmula (Ia), respectivamente, com um agente de acilação de fórmula (VIII) ou (IX) respectivamente:



em que  $R^1$  e  $R^2$  são cada um, um radical de acila tal como definido na fórmula (I) e  $L^3$  é um grupo de partida, geralmente halogênio, de preferência cloro; ou com um agente de formilação tal como anidrido acético de ácido fórmico. Uma base é opcionalmente usada para a reação de acilação e é  
25 geralmente escolhida de um hidróxido de metal alcalino, hidreto de metal alcalino, carbonato de metal alcalino, alcóxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino-terroso, ou uma base orgânica tal como uma amina terciária por exemplo trietilamina.

Dependendo das quantidades e reatividade de reagentes usa-  
30 dos, o composto de fórmula (I) é então o produto de uma mono- ou diacilação.

A reação é geralmente desempenhada em um solvente inerte tal



De acordo com um outro aspecto da presente invenção, os referidos compostos de fórmula (I), ou de preferência (Ia), podem também ser preparados pela reação de um composto de fórmula geral (IV), em que R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> são tal como definido no composto de fórmula (I) e L<sup>1</sup> é NH<sub>2</sub> com um composto de fórmula (XII). Compostos adequados de fórmula (IV), onde L<sup>1</sup> é NH<sub>2</sub>, podem ser preparados analogamente aos métodos conhecidos. Por exemplo, fluoroalquil-diamino-s-triazinas podem ser preparadas tal como descrito por Kretov, A. E.; Davydov, A. V. in *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1966, 122 ou *Zh. Obschch. Khim.* 1965, 35, 1156 ou por outros métodos conhecidos.

Além disso, compostos de acordo com a fórmula (I) com R<sup>1</sup> sendo um grupo de amino podem ser convertidos nos compostos portando um grupo de formil-amino nesta posição por aquecimento do eduto junto com ortoésteres em um solvente inerte. A reação pode também ser desempenhada em um sistema de microondas como o sistema de microondas de SmithSynthesizer, disponível por Biotage, 1725 Discovery Drive, Charlottesville, VA 22911, USA. O processo é geral conhecido, por exemplo vide T. Chancellor, C. Morton; *Synthesis* (1994) 10, 1023-1025.

Para a preparação de compostos de fórmula (I), em que um ou mais átomos de carbono assimétricos está presente como uma forma enantiomérica única, os processos acima podem ser adaptados por emprego de a forma enantiomérica ou diastereomérica apropriada dos compostos de fórmula (III), (IV), (V), (VI), (VII) ou (XII).

A preparação de compostos de fórmula (I) em forma redissolvida ou forma parcialmente redissolvida pode, por exemplo, ser realizada seguindo-se os processos acima definidos usando um ou mais intermediários (II), (III), (IV) ou (V) cuja configuração difere da configuração tal como definido no composto de fórmula (I) a ser preparado, e resolução da mistura obtida de acordo com métodos conhecidos de resolução.

É geralmente possível usar métodos habituais para resoluções ópticas (conforme Livros didáticos de Estereoquímica), por exemplo seguindo processos para separação de misturas em diastereômeros, por exemplo

processos físicos, tais como cristalização, processos cromatográficos, em particular cromatografia de coluna e cromatografia líquida de alta pressão, destilação, se apropriado sob pressão reduzida, extração e outros processos, é possível separar as misturas restantes de enantiômeros, geralmente através de separação cromatográfica em fases sólidas quirais. Adequados para quantidades preparativas ou uso em uma escala industrial são processos tais como a cristalização de sais diastereoméricos que podem ser obtidos dos compostos (I) usando ácidos opticamente ativos e, se apropriado, com a condição de que grupos acídicos estejam presentes, usando bases opticamente ativas.

Ácidos opticamente ativos que são adequados para resolução óptica através de cristalização de sais diastereoméricos são, por exemplo, ácido canforsulfônico, ácido canfórico, ácido bromocanforsulfônico, ácido quínico, ácido tartárico, ácido dibenzoiltartárico e outros ácidos análogos; bases opticamente ativas adequadas são, por exemplo, quinina, cinchonina, quinidina, brucina, 1-feniletilamina e outras bases análogas.

As cristalizações são então na maior parte dos casos realizadas em solventes aquosos ou orgânicos aquosos, onde o diastereômero que é menos solúvel precipita-se primeiro, se apropriado depois da sementeira. Um enantiômero do composto da fórmula (I) é então liberado do sal precipitado, ou o outro é liberado dos cristais, através de acidificação ou uso de base.

Intermediários de amina enantiomericamente pura de fórmula (V) podem ser preparados usando métodos conhecidos, por exemplo tal como descrito em Houben-Weila, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Auflage, Band E 21b, 1833 ff. ou Band E 21e, 5133.

Um dos procedimentos preferidos é a aminação redutiva de cetonas de fórmula (XI) com catálise assimétrica. Outro procedimento para a preparação de aminas enantiomericamente puras de fórmula (V), é o método de clivagem de racemato descrito em *J. Prakt. Chem.* 339, (1997), páginas 381 – 384, ou um procedimento descrito em *Org. Lett.*, Vol 3, N°. 25, page 4101. Neste procedimento, a amina racêmica da fórmula geral (V) é

acilada enantiosseletivamente com um éster de ácido graxo opcionalmente substituído (de preferência metil- ou etil- cloroacetato ou metil- ou etilmetoxiacetato) na presença de um biocatalisador. O enantiômero não-acilado é então separado por tratamento simples com ácido mineral. O enantiômero de amina acilada é então clivado de novo à amina correspondente, usando uma base por exemplo um hidróxido de metal alcalino tal como sódio hidróxido, ou um ácido, por exemplo um ácido mineral tal como cloreto de hidrogênio.

Como biocatalisadores, lipases, por exemplo *Pseudomonas cepacia*, *Candida cylindracea* ou *Candida antarctica*, são particularmente adequadas para este propósito. Certas destas lipases estão também comercialmente disponíveis na forma imobilizada (nome de marca: "Novozym 435").

Os seguintes ácidos, por exemplo, são adequados para preparo dos sais de adição de ácido dos compostos da fórmula (I): ácidos halídricos, tais como ácido clorídrico ou ácido bromídrico, além disso ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácidos carboxílicos mono- ou bifuncionais e ácidos hidroxicarboxílicos, tais como ácido acético, ácido oxálico, ácido maléico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido salicílico, ácido sórbico ou ácido láctico, e também ácidos sulfônicos, tais como ácido p-toluenosulfônico e ácido 1,5-naftalenodisulfônico. Os compostos de adição de ácido da fórmula (I) podem ser obtidos de uma maneira simples através dos métodos habituais para formação de sais, por exemplo por dissolução de um composto da fórmula (I) em um solvente orgânico adequado, tal como, por exemplo, metanol, acetona, cloreto de metileno ou benzeno, e adição do ácido em temperaturas de 0 a 100°C, e eles podem ser isolados de uma maneira conhecida, por exemplo através de filtragem, e, se apropriado, purificados através de lavagem com um solvente orgânico inerte.

Os sais de adição de base dos compostos da fórmula (I) são de preferência preparados em solventes polares inertes tais como, por exemplo, água, metanol ou acetona em temperatura de 0 a 100°C. Exemplos de bases adequadas para preparo dos sais de acordo com a invenção são car-

bonatos de metal alcalino, tais como carbonato de potássio, hidróxidos de metal alcalino e metal alcalino-terroso, por exemplo NaOH ou KOH, hidretos de metal alcalino e metal alcalino-terroso, por exemplo NaH, alcóxidos de metal alcalino e metal alcalino-terroso, por exemplo metóxido de sódio, *terc-*butóxido de potássio, ou amônia ou etanolamina. Sais de amônio quaternário podem ser obtidos, por exemplo, através de permuta de sal ou condensação com sais de amônio quaternário da fórmula  $[NRR'R''R''']^+X^-$  onde R, R', R'' e R''' independentemente um do outro são (C1-C4)alquila, fenila ou benzila e X<sup>-</sup> é um ânion, por exemplo Cl<sup>-</sup> ou OH<sup>-</sup>.

10 Alguns dos compostos de fórmula (III) e (V) em que um ou mais átomos de carbono assimétricos estão presentes como uma forma enantiomérica única ou opticamente enriquecida são novos e como tais formam um aspecto adicional da invenção, e podem ser preparados tal como descrito acima.

15 Compostos de fórmula (II), (IV), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI) e (XII), assim como racêmicos (III) e (V) são conhecidos ou podem ser preparados de acordo com métodos conhecidos.

Uma coleção de compostos de fórmula (I) que podem ser sintetizados pelos processos acima mencionados pode adicionalmente ser preparada de modo paralelo, o que pode ser efetuado manualmente, parcialmente automatizado ou totalmente automatizado. Neste contexto, é possível automatizar o procedimento da reação, preparação ou purificação dos produtos ou intermediários. No total, isto deve ser entendido como significando um procedimento que é descrito, por exemplo, por S. H. DeWitt em "Annual  
20 Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis", Volume 1, publicado by Escom, 1997, páginas 69 to 77.

Para realização da reação e preparação de modo paralelo, uma série de aparatos comercialmente disponíveis pode ser usada quando eles estão disponíveis por, por exemplo, Stem Corporation, Woodrolfe Road, Tollesbury, Essex, CM9 8SE, England ou H + P Labortechnik AG, uma unit de  
30 Thermo Electronic, Bruckmannring 15-19, 85764 Oberschleissheim, Germuitos. Para realizar a purificação paralela de compostos (I) ou de intermediários.

rios obtidos durante a preparação, há disponíveis, entre outras coisas, equipamento cromatográfico, por exemplo de Teledyne ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, USA. O equipamento mencionado torna possível um procedimento modular, onde as etapas individuais são automatizadas, mas operação manual deve ser realizada entre as etapas. Este pode estar envolvido em emprego de sistemas de automatização parcialmente ou totalmente integrados, em que os módulos de automatização em questão são operados por, por exemplo, robôs. Tais sistemas de automatização podem ser obtidos por, por exemplo, Caliper Life Sciences Worldwide Headquarters 68 Elan Street, Hopkinton, MA 01748, USA (antiga Corporação Zymark).

Além dos métodos acima descritos, compostos de fórmula (I) podem ser preparados na totalidade ou parcialmente através de métodos suportados por fase sólida. Para esta finalidade, intermediários individuais ou todos os intermediários da síntese ou de uma síntese adaptada ao procedimento em questão são ligados a uma resina de síntese. Métodos sintéticos suportados por fase sólida são descritos extensivamente na literatura de especialista, por exemplo: Barry A. Bunin in "The Combinatorial Index", publicado by Academic Press, 1998.

O uso de métodos de síntese suportada por fase sólida permite uma série de protocolos conhecidos da literatura que, por sua vez, podem ser realizados manualmente ou de um modo automatizado. Por exemplo, o "método de saquinho de chá" (Houghten, US 4,631,211; Houghten e outros, Proc. Natl. Acad. Sci., 1985, 82, 5131 – 5135) pode ser parcialmente automatizado com produtos da linha IRORI CombiChem disponíveis por NEXUS Biosystems, 12140, Community Road, Poway, CA 92064, ou também por IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA. Síntese paralela suportada por fase sólida pode ser automatizada de forma bem-sucedida por exemplo usando equipamento da companhia Argonaut Technologies, Inc., 887 Industeste Road, San Carlos, CA 94070, USA, ou da companhia Biotage, 1725 Discovery Drive, Charlottesville, VA 22911, USA ou da companhia MultiSynTech GmbH, Wullener Feld 4, 58454 Witten,

Germuitos.

A preparação de acordo com os processos descritos aqui produz compostos de fórmula (I) na forma de coleções de substância ou bibliotecas de substância. Assunto da presente invenção são por esse motivo também bibliotecas dos compostos de fórmula (I) que contêm pelo menos dois compostos de fórmula (I), e de seu precursores.

Os seguintes exemplos não-limitantes ilustram a preparação dos compostos de fórmula (I).

#### A. Exemplos Químicos

Nos Exemplos que seguem, quantidades (também porcentagens) são com base em peso a não ser que estabelecido de outra forma. Relações de solventes são com base em volume a não ser que estabelecido de outra forma.

##### Exemplo A1

6-(Difluorometil)-N-[(4R)-8-flúor-3,4-diidro-2H-cromen-4-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (tabela 2, Número de composto 2.206)

Uma solução a 25 % de metóxido de sódio (0,94 g, 0,99 ml, 0,0043 mol) em metanol foi adicionada a uma suspensão agitada de cloreto de amino-N-[[[(4R)-8-flúor-3,4-diidro-2H-cromen-4-il]-amino](imino)metil]iminometanamínio (uma biguanida de fórmula (IIIa)) (0,5 g, 0,0017 mol) em metanol. Em seguida difluoroacetato de etila (0,65 g, 0,52 ml, 0,0052 mol) foi adicionado. Depois de 4 horas, a mistura foi filtrada, e o filtrado evaporado. O resíduo foi dissolvido em acetato de etila, lavado (água), secado (sulfato de sódio) e evaporado. O resíduo foi purificado através de cromatografia de coluna, eluindo com uma mistura de acetato de etila:heptano (7:3) como eluente para produzir 6-(difluorometil)-N-[(4R)-8-flúor-3,4-diidro-2H-cromen-4-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (0,298 g de espuma sólida, aproximadamente 90% de pureza, 50% de rendimento).

##### Exemplo A2

6-(difluorometil)-N-[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-diidro-1H-inden-1-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (tabela 3, Número de composto 3.1)

Uma solução a 25 % de metóxido de sódio (1,08 g, 1,14 ml,

0,0050 mol) em metanol foi adicionada a uma suspensão agitada de monoi-  
drocloreto de (1*R*,2*S*)-1-(bisguanidino)-2,6-dimetilindano (0,564 g, 0,0020  
mol) em metanol. Em seguida difluoroacetato de etila (0,75 g, 0,0060 mol)  
foi adicionado. Depois de 4 horas, a mistura foi filtrada, e o filtrado evapora-  
5 do. O resíduo foi dissolvido em acetato de etila, lavado (água), secado (sul-  
fato de sódio) e evaporado. O resíduo foi purificado através de cromatogra-  
fia de coluna, eluindo com uma mistura de acetato de etila:heptano (7:3)  
como eluente para produzir 6-(difluorometil)-N-[(1*R*,2*S*)-2,6-dimetil-2,3-  
diidro-1*H*-inden-1-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (0,491 g, 76% de rendimen-  
10 to), ponto de fusão 132 a 134 °C, rotação óptica (clorofórmio, c=1): +161,0 °,  
95 % de pureza (hplc, Chiralcel OD, 250X4,6 mm, eluente 90:10 de n-  
hexano:2-propanol, rf 17,93 min); a pureza óptica obtida foi pelo menos 90  
% de ee. (% de ee = excesso enantiomérico em %).

#### Exemplo A3

15 N-(4-(difluorometil)-6-[(1*R*,2*S*)-2,6-dimetil-2,3-diidro-1*H*-inden-1-il]-amino)-  
1,3,5-triazin-2-il)propanamida (tabela 3, Número de composto 3.109)

Uma suspensão agitada de 6-(difluorometil)-N-[(1*R*,2*S*)-2,6-  
dimetil-2,3-diidro-1*H*-inden-1-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (0,300 g, 0,0009  
mol) (vide exemplo A2) em anidrido propanóico (3 ml) é aquecida durante 60  
20 minutos a 120 °C. Depois de resfriamento da reação, a mistura foi purificada  
através de cromatografia de coluna, eluindo com uma mistura de acetato de  
etila:heptano (7:3) como eluente para produzir N-(4-(difluorometil)-6-  
[(1*R*,2*S*)-2,6-dimetil-2,3-diidro-1*H*-inden-1-il]amino)-1,3,5-triazin-2-  
il)propanamida (0,145 g, 43% de rendimento), ponto de fusão 66 °C.

25 Os seguintes compostos preferidos de fórmula (I) ou (Ia) mos-  
trados nas tabelas 1 a 4 também formam parte da presente invenção, e são  
obtidos por, ou analogamente a, os exemplos A1, A2 e A3 acima ou os mé-  
todos gerais acima descritos.

#### Exemplo A4

30 N-[-4-(difluorometil)-6-[(1*R*,*WS*)-2,6-dimetil-2,3-diidro-1*H*-inden-1-il]amino]-  
1,3,5-triazin-2-il]formamida

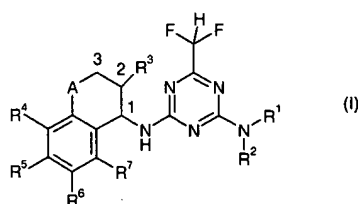
Uma mistura de 6-(difluorometil)-N-[(1*R*,2*S*)-2,6-dimetil-2,3-

diidro-1H-inden-1-il]-1,3,5-triazina-2,4-diamina (0,25 g, 0,0008 Mol) e trietilortoformiato (1,46 g, 1,63 ml, 0,0098 Mol) em acetanidreto (0,5 g, 0,46 ml, 0,0049 Mol) foi aquecida durante 30 minutos a 160°C (frasco tampado, sistema de microondas de SmithSynthesizer, disponível em Biotage, 1725 Discovery Drive, Charlottesville, VA 22911, USA). Depois de resfriamento, a  
 5 mistura de reação foi purificada através de cromatografia de coluna, eluindo com uma mistura de acetato de etila:heptano (7:3) como eluente para produzir N-[4-(difluorometil)-6-[(1R,2S)-2,6-dimetil-2,3-diidro-1H-inden-1-il]amino]-1,3,5-triazin-2-il]-formamida (cerosa, 0,159 g, aproximadamente 90  
 10 % de pureza, 50 % de rendimento), ponto de fusão 66°C.

As seguintes abreviações são usadas nas tabelas 1 a 4:

	Me	=	metila
	Et	=	etila
	n-Prop	=	n-propila
15	i-Prop	=	isopropila
	n-Bu	=	n-butila
	sec-Bu	=	sec-butila
	i-Bu	=	isobutila
	t-Bu	=	<i>terc</i> -butila
20	-	=	ligação direta na definição para A
	Cpd	=	Número de Composto. Número de compostos são dados para propósitos de referência apenas
	Ref.	=	referência a dados explicada no fim da tabela
25	pureza óptica	=	os compostos opticamente ativos foram obtidos em uma pureza óptica de pelo menos 90 % de ee (% de ee = excesso enantiomérico em %)

tabela 1: compostos de fórmula (I) (mistura de estereoisômeros, racêmica)



Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
1.1	H	H	H	H	H	Me	H	-	
1.2	H	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.3	H	H	H	H	H	Me	H	O	
1.4	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
1.5	H	H	H	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	Ref.
1.6	H	H	H	Me	H	Me	H	O	
1.7	H	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.8	H	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.9	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.10	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
1.11	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.12	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
1.13	H	H	H	H	Me	Me	H	-	
1.14	H	H	H	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.15	H	H	H	H	Me	Me	H	O	
1.16	H	H	H	Me	Me	Me	H	-	
1.17	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.18	H	H	H	Me	Me	Me	H	O	
1.19	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
1.20	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.21	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
1.22	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
1.23	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.24	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
1.25	H	H	H	H	H	Et	H	-	
1.26	H	H	H	H	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
1.27	H	H	H	H	H	Et	H	O	
1.28	H	H	H	Me	H	Et	H	-	
1.29	H	H	H	Me	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
1.30	H	H	H	Me	H	Et	H	O	
1.31	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
1.32	H	H	Me	H	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
1.33	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
1.34	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
1.35	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
1.36	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
1.37	H	H	H	H	Me	Et	H	-	
1.38	H	H	H	H	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
1.39	H	H	H	H	Me	Et	H	O	
1.40	H	H	H	Me	Me	Et	H	-	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
1.41	H	H	H	Me	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
1.42	H	H	H	Me	Me	Et	H	O	
1.43	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
1.44	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
1.45	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
1.46	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
1.47	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
1.48	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
1.49	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
1.50	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.51	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
1.52	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
1.53	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.54	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
1.55	H	H	Et	H	H	Me	H	-	
1.56	H	H	Et	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.57	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
1.58	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
1.59	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.60	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
1.61	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
1.62	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.63	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
1.64	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
1.65	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.66	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
1.67	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
1.68	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.69	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
1.70	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
1.71	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.72	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
1.73	H	H	H	Me	Me	F	H	-	
1.74	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.75	H	H	H	Me	F	Me	H	O	
1.76	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
1.77	H	H	H	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.78	H	H	H	Me	H	Br	H	O	
1.79	H	H	H	Me	H	Me	Me	-	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
1.80	H	H	H	Me	H	Me	Me	CH <sub>2</sub>	
1.81	H	H	H	Me	H	Me	Me	O	
1.82	H	H	H	Me	Me	Me	Me	-	
1.83	H	H	H	Me	Me	Me	Me	CH <sub>2</sub>	
1.84	H	H	H	Me	Me	Me	Me	O	
1.85	H	H	H	H	H	n-Prop	H	-	
1.86	H	H	H	H	H	n-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
1.87	H	H	H	H	H	n-Prop	H	O	
1.88	H	H	H	H	H	i-Prop	H	-	
1.89	H	H	H	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
1.90	H	H	H	H	H	i-Prop	H	O	
1.91	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
1.92	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
1.93	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
1.94	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
1.95	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
1.96	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
1.97	H	H	H	H	H	n-Bu	H	-	
1.98	H	H	H	H	H	n-Bu	H	CH <sub>2</sub>	
1.99	H	H	H	H	H	n-Bu	H	O	
1.100	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	-	
1.101	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	CH <sub>2</sub>	
1.102	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	O	
1.103	H	H	H	H	H	OMe	H	-	
1.104	H	H	H	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
1.105	H	H	H	H	H	OMe	H	O	
1.106	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
1.107	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
1.108	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
1.109	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
1.110	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
1.111	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
1.112	H	H	H	H	H	OEt	H	-	
1.113	H	H	H	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
1.114	H	H	H	H	H	OEt	H	O	
1.115	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
1.116	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
1.117	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
1.118	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
1.119	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
1.120	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
1.121	H	H	H	H	H	CN	H	-	
1.122	H	H	H	H	H	CN	H	CH <sub>2</sub>	
1.123	H	H	H	H	H	CN	H	O	
1.124	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
1.125	H	H	Me	H	H	CN	H	CH <sub>2</sub>	
1.126	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
1.127	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	-	
1.128	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	CH <sub>2</sub>	
1.129	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	O	
1.130	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
1.131	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH <sub>2</sub>	
1.132	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
1.133	H	H	H	H	H	C≡CH	H	-	
1.134	H	H	H	H	H	C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
1.135	H	H	H	H	H	C≡CH	H	O	
1.136	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
1.137	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
1.138	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
1.139	H	H	H	H	H	F	H	-	
1.140	H	H	H	H	H	F	H	CH <sub>2</sub>	
1.141	H	H	H	H	H	F	H	O	
1.142	H	H	Me	H	H	F	H	-	
1.143	H	H	Me	H	H	F	H	CH <sub>2</sub>	
1.144	H	H	Me	H	H	F	H	O	
1.145	H	H	H	H	H	Cl	H	-	
1.146	H	H	H	H	H	Cl	H	CH <sub>2</sub>	
1.147	H	H	H	H	H	Cl	H	O	
1.148	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
1.149	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH <sub>2</sub>	
1.150	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
1.151	H	H	H	H	H	Br	H	-	
1.152	H	H	H	H	H	Br	H	CH <sub>2</sub>	
1.153	H	H	H	H	H	Br	H	O	
1.154	H	H	Me	H	H	Br	H	-	
1.155	H	H	Me	H	H	Br	H	CH <sub>2</sub>	
1.156	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
1.157	H	H	H	H	H	I	H	-	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
1.158	H	H	H	H	H	I	H	CH <sub>2</sub>	
1.159	H	H	H	H	H	I	H	O	
1.160	H	H	Me	H	H	I	H	-	
1.161	H	H	Me	H	H	I	H	CH <sub>2</sub>	
1.162	H	H	Me	H	H	I	H	O	
1.163	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	-	
1.164	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.165	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	O	
1.166	H	H	Me	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	-	
1.167	H	H	Me	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
1.168	H	H	Me	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	O	
1.169	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
1.170	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.171	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
1.172	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.173	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.174	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.175	Me	H	H	H	H	Me	H	-	
1.176	Me	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.177	Me	H	H	H	H	Me	H	O	
1.178	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
1.179	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.180	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
1.181	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.182	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.183	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.184	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	-	
1.185	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.186	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	O	
1.187	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.188	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.189	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.190	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	-	
1.191	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.192	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	O	
1.193	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.194	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.195	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.196	C(O)-t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
1.197	C(O)-t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.198	C(O)-t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.199	C(O)CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	H	-	
1.200	C(O)CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.201	C(O)CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	H	O	
1.202	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	-	
1.203	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
1.204	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	O	
1.205	H	H	H	Me	H	H	H	O	Ref.
1.206	H	H	H	F	H	H	H	O	
1.207	H	H	H	H	H	t-Bu	H	-	Ref.

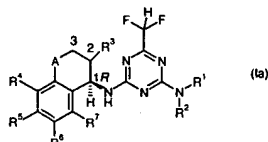
Referências a compostos (Ref.) na tabela 1:

Número de composto 1.5: obtidos como um material ceroso

Número de composto 1.205: obtido como um material ceroso

Número de composto 1.207: sólido, ponto de fusão 214,6°C

5 tabela 2: Compostos de fórmula (Ia) (compostos opticamente ativos)



Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
2.1	H	H	H	H	H	Me	H	-	Ref.
2.2	H	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	Ref.
2.3	H	H	H	H	H	Me	H	O	Ref.
2.4	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
2.5	H	H	H	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	Ref.
2.6	H	H	H	Me	H	Me	H	O	
2.7	H	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.8	H	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.9	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.10	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
2.11	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.12	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
2.13	H	H	H	H	Me	Me	H	-	
2.14	H	H	H	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.15	H	H	H	H	Me	Me	H	O	
2.16	H	H	H	Me	Me	Me	H	-	
2.17	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
2.18	H	H	H	Me	Me	Me	H	O	
2.19	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
2.20	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.21	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
2.22	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
2.23	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.24	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
2.25	H	H	H	H	H	Et	H	-	Ref.
2.26	H	H	H	H	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
2.27	H	H	H	H	H	Et	H	O	
2.28	H	H	H	Me	H	Et	H	-	
2.29	H	H	H	Me	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
2.30	H	H	H	Me	H	Et	H	O	
2.31	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
2.32	H	H	Me	H	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
2.33	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
2.34	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
2.35	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
2.36	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
2.37	H	H	H	H	Me	Et	H	-	
2.38	H	H	H	H	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
2.39	H	H	H	H	Me	Et	H	O	
2.40	H	H	H	Me	Me	Et	H	-	
2.41	H	H	H	Me	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
2.42	H	H	H	Me	Me	Et	H	O	
2.43	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
2.44	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
2.45	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
2.46	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
2.47	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
2.48	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
2.49	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
2.50	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.51	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
2.52	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
2.53	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.54	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
2.55	H	H	Et	H	H	Me	H	-	
2.56	H	H	Et	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.57	H	H	Et	H	H	Me	H	O	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
2.58	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
2.59	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.60	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
2.61	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
2.62	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.63	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
2.64	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
2.65	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.66	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
2.67	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
2.68	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.69	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
2.70	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
2.71	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.72	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
2.73	H	H	H	Me	Me	F	H	-	
2.74	H	H	H	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.75	H	H	H	Me	F	Me	H	O	
2.76	H	H	H	Me	H	Me	H	-	
2.77	H	H	H	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.78	H	H	H	Me	H	Br	H	O	
2.79	H	H	H	Me	H	Me	Me	-	
2.80	H	H	H	Me	H	Me	Me	CH <sub>2</sub>	
2.81	H	H	H	Me	H	Me	Me	O	
2.82	H	H	H	Me	Me	Me	Me	-	
2.83	H	H	H	Me	Me	Me	Me	CH <sub>2</sub>	
2.84	H	H	H	Me	Me	Me	Me	O	
2.85	H	H	H	H	H	n-Prop	H	-	
2.86	H	H	H	H	H	n-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
2.87	H	H	H	H	H	n-Prop	H	O	
2.88	H	H	H	H	H	i-Prop	H	-	
2.89	H	H	H	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
2.90	H	H	H	H	H	i-Prop	H	O	
2.91	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
2.92	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
2.93	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
2.94	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
2.95	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
2.96	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
2.97	H	H	H	H	H	n-Bu	H	-	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
2.98	H	H	H	H	H	n-Bu	H	CH <sub>2</sub>	
2.99	H	H	H	H	H	n-Bu	H	O	
2.100	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	-	
2.101	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	CH <sub>2</sub>	
2.102	H	H	H	H	H	sec-Bu	H	O	
2.103	H	H	H	H	H	OMe	H	-	
2.104	H	H	H	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
2.105	H	H	H	H	H	OMe	H	O	
2.106	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
2.107	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
2.108	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
2.109	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
2.110	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
2.111	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
2.112	H	H	H	H	H	OEt	H	-	
2.113	H	H	H	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
2.114	H	H	H	H	H	OEt	H	O	
2.115	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
2.116	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
2.117	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
2.118	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
2.119	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
2.120	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
2.121	H	H	H	H	H	CN	H	-	
2.122	H	H	H	H	H	CN	H	CH <sub>2</sub>	
2.123	H	H	H	H	H	CN	H	O	
2.124	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
2.125	H	H	Me	H	H	CN	H	CH <sub>2</sub>	
2.126	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
2.127	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	-	
2.128	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	CH <sub>2</sub>	
2.129	H	H	H	H	H	C≡CMe	H	O	
2.130	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
2.131	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH <sub>2</sub>	
2.132	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
2.133	H	H	H	H	H	C≡CH	H	-	
2.134	H	H	H	H	H	C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
2.135	H	H	H	H	H	C≡CH	H	O	
2.136	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
2.137	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
2.138	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
2.139	H	H	H	H	H	F	H	-	Ref.
2.140	H	H	H	H	H	F	H	CH <sub>2</sub>	
2.141	H	H	H	H	H	F	H	O	
2.142	H	H	Me	H	H	F	H	-	
2.143	H	H	Me	H	H	F	H	CH <sub>2</sub>	
2.144	H	H	Me	H	H	F	H	O	
2.145	H	H	H	H	H	Cl	H	-	
2.146	H	H	H	H	H	Cl	H	CH <sub>2</sub>	
2.147	H	H	H	H	H	Cl	H	O	
2.148	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
2.149	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH <sub>2</sub>	
2.150	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
2.151	H	H	H	H	H	Br	H	-	
2.152	H	H	H	H	H	Br	H	CH <sub>2</sub>	
2.153	H	H	H	H	H	Br	H	O	
2.154	H	H	Me	H	H	Br	H	-	
2.155	H	H	Me	H	H	Br	H	CH <sub>2</sub>	
2.156	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
2.157	H	H	H	H	H	I	H	-	
2.158	H	H	H	H	H	I	H	CH <sub>2</sub>	
2.159	H	H	H	H	H	I	H	O	
2.160	H	H	Me	H	H	I	H	-	
2.161	H	H	Me	H	H	I	H	CH <sub>2</sub>	
2.162	H	H	Me	H	H	I	H	O	
2.163	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	-	
2.164	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.165	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	O	
2.166	H	H	Me	H	H	O- CH <sub>2</sub> C≡CH	H	-	
2.167	H	H	Me	H	H	O- CH <sub>2</sub> C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
2.168	H	H	Me	H	H	O- CH <sub>2</sub> C≡CH	H	O	
2.169	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
2.170	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.171	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
2.172	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.173	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.174	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
2.175	Me	H	H	H	H	Me	H	-	
2.176	Me	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.177	Me	H	H	H	H	Me	H	O	
2.178	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
2.179	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.180	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
2.181	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.182	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.183	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.184	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	-	
2.185	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.186	C(O)Me	H	H	H	H	Me	H	O	
2.187	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.188	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.189	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.190	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	-	
2.191	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.192	C(O)Et	H	H	H	H	Me	H	O	
2.193	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.194	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.195	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.196	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.197	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.198	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.199	C(O)CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	H	-	
2.200	C(O)CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.201	C(O)CF <sub>3</sub>	H	H	H	H	Me	H	O	
2.202	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	-	
2.203	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
2.204	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	O	
2.205	H	H	H	Me	H	H	H	O	
2.206	H	H	H	F	H	H	H	O	Ref.
2.207	H	H	H	H	H	t-Bu	H	-	

Referências a compostos (Ref.) na tabela 2:

Número de composto 2.1: sólido, ponto de fusão 181 a 182 °C

Número de composto 2.2: obtido como um material ceroso

Número de composto 2.3: sólido

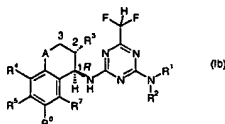
5 Número de composto 2.5: sólido, ponto de fusão 101 a 102 °C

Número de composto 2.25: sólido

Número de composto 2.139: obtido como um material ceroso

Número de composto 2.206: sólido

5 tabela 3: Compostos de fórmula (Ib) (compostos opticamente ativos)



Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
3.1	H	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.2	H	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.3	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.4	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
3.5	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.6	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
3.7	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
3.8	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.9	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
3.10	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
3.11	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.12	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
3.13	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
3.14	H	H	Me	H	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
3.15	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
3.16	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
3.17	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
3.18	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
3.19	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
3.20	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
3.21	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
3.22	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
3.23	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
3.24	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
3.25	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	
3.26	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.27	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
3.28	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
3.29	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.30	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
3.31	H	H	Et	H	H	Me	H	-	Ref.
3.32	H	H	Et	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.33	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
3.34	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
3.35	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.36	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
3.37	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
3.38	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.39	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
3.40	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
3.41	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.42	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
3.43	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
3.44	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.45	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
3.46	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
3.47	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.48	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
3.49	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
3.50	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
3.51	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
3.52	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
3.53	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
3.54	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
3.55	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
3.56	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
3.57	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
3.58	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
3.59	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
3.60	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
3.61	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
3.62	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
3.63	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
3.64	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
3.65	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
3.66	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	
3.67	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
3.68	H	H	Me	H	H	CN	H	CH <sub>2</sub>	
3.69	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
3.70	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
3.71	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH <sub>2</sub>	
3.72	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
3.73	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
3.74	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
3.75	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
3.76	H	H	Me	H	H	F	H	-	
3.77	H	H	Me	H	H	F	H	CH <sub>2</sub>	
3.78	H	H	Me	H	H	F	H	O	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
3.79	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
3.80	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH <sub>2</sub>	
3.81	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
3.82	H	H	Me	H	H	Br	H	-	Ref.
3.83	H	H	Me	H	H	Br	H	CH <sub>2</sub>	
3.84	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
3.85	H	H	Me	H	H	I	H	-	
3.86	H	H	Me	H	H	I	H	CH <sub>2</sub>	
3.87	H	H	Me	H	H	I	H	O	
3.88	H	H	O- CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	-	
3.89	H	H	O- CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.90	H	H	O- CH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	O	
3.91	H	H	Me	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	-	
3.92	H	H	Me	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
3.93	H	H	Me	H	H	O- CH <sub>2</sub> C≡CMe	H	O	
3.94	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
3.95	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.96	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
3.97	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
3.98	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.99	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.100	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
3.101	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.102	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
3.103	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
3.104	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.105	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.106	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.107	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.108	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.109	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.110	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.111	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.112	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.
3.113	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.114	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.115	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	-	
3.116	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
3.117	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	O	
3.118	CHO	H	Me	H	H	Me	H	-	Ref.

Referências a compostos (Ref.) na tabela 3:

Número de composto 3.1: sólido, ponto de fusão 132 °C

Número de composto 3.31: sólido, ponto de fusão 112 °C

Número de composto 3.82: sólido

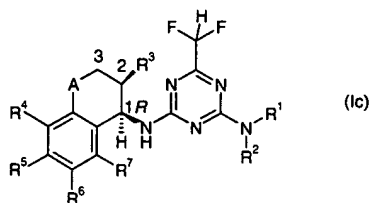
Número de composto 3.106: obtido como um material ceroso

5 Número de composto 3.109: sólido, ponto de fusão 66 °C

Número de composto 3.112: obtido como um material ceroso

Número de composto 3.118: obtido como um material ceroso

tabela 4: Compostos de fórmula (Ic) (compostos opticamente ativos)



10

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
4.1	H	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.2	H	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.3	H	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.4	H	H	Me	Me	H	Me	H	-	
4.5	H	H	Me	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.6	H	H	Me	Me	H	Me	H	O	
4.7	H	H	Me	H	Me	Me	H	-	
4.8	H	H	Me	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.9	H	H	Me	H	Me	Me	H	O	
4.10	H	H	Me	Me	Me	Me	H	-	
4.11	H	H	Me	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.12	H	H	Me	Me	Me	Me	H	O	
4.13	H	H	Me	H	H	Et	H	-	
4.14	H	H	Me	H	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
4.15	H	H	Me	H	H	Et	H	O	
4.16	H	H	Me	Me	H	Et	H	-	
4.17	H	H	Me	Me	H	Et	H	CH <sub>2</sub>	
4.18	H	H	Me	Me	H	Et	H	O	
4.19	H	H	Me	H	Me	Et	H	-	
4.20	H	H	Me	H	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
4.21	H	H	Me	H	Me	Et	H	O	
4.22	H	H	Me	Me	Me	Et	H	-	
4.23	H	H	Me	Me	Me	Et	H	CH <sub>2</sub>	
4.24	H	H	Me	Me	Me	Et	H	O	
4.25	H	H	OMe	H	H	Me	H	-	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
4.26	H	H	OMe	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.27	H	H	OMe	H	H	Me	H	O	
4.28	H	H	OMe	Me	H	Me	H	-	
4.29	H	H	OMe	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.30	H	H	OMe	Me	H	Me	H	O	
4.31	H	H	Et	H	H	Me	H	-	
4.32	H	H	Et	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.33	H	H	Et	H	H	Me	H	O	
4.34	H	H	Et	Me	H	Me	H	-	
4.35	H	H	Et	Me	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.36	H	H	Et	Me	H	Me	H	O	
4.37	H	H	OMe	H	Me	Me	H	-	
4.38	H	H	OMe	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.39	H	H	OMe	H	Me	Me	H	O	
4.40	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	-	
4.41	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.42	H	H	OMe	Me	Me	Me	H	O	
4.43	H	H	Et	H	Me	Me	H	-	
4.44	H	H	Et	H	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.45	H	H	Et	H	Me	Me	H	O	
4.46	H	H	Et	Me	Me	Me	H	-	
4.47	H	H	Et	Me	Me	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.48	H	H	Et	Me	Me	Me	H	O	
4.49	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	-	
4.50	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
4.51	H	H	Me	H	H	i-Prop	H	O	
4.52	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	-	
4.53	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	CH <sub>2</sub>	
4.54	H	H	Et	H	H	i-Prop	H	O	
4.55	H	H	Me	H	H	OMe	H	-	
4.56	H	H	Me	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
4.57	H	H	Me	H	H	OMe	H	O	
4.58	H	H	Et	H	H	OMe	H	-	
4.59	H	H	Et	H	H	OMe	H	CH <sub>2</sub>	
4.60	H	H	Et	H	H	OMe	H	O	
4.61	H	H	Me	H	H	OEt	H	-	
4.62	H	H	Me	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
4.63	H	H	Me	H	H	OEt	H	O	
4.64	H	H	Et	H	H	OEt	H	-	
4.65	H	H	Et	H	H	OEt	H	CH <sub>2</sub>	
4.66	H	H	Et	H	H	OEt	H	O	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
4.67	H	H	Me	H	H	CN	H	-	
4.68	H	H	Me	H	H	CN	H	CH <sub>2</sub>	
4.69	H	H	Me	H	H	CN	H	O	
4.70	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	-	
4.71	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	CH <sub>2</sub>	
4.72	H	H	Me	H	H	C≡CMe	H	O	
4.73	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	-	
4.74	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
4.75	H	H	Me	H	H	C≡CH	H	O	
4.76	H	H	Me	H	H	F	H	-	
4.77	H	H	Me	H	H	F	H	CH <sub>2</sub>	
4.78	H	H	Me	H	H	F	H	O	
4.79	H	H	Me	H	H	Cl	H	-	
4.80	H	H	Me	H	H	Cl	H	CH <sub>2</sub>	
4.81	H	H	Me	H	H	Cl	H	O	
4.82	H	H	Me	H	H	Br	H	-	
4.83	H	H	Me	H	H	Br	H	CH <sub>2</sub>	
4.84	H	H	Me	H	H	Br	H	O	
4.85	H	H	Me	H	H	I	H	-	
4.86	H	H	Me	H	H	I	H	CH <sub>2</sub>	
4.87	H	H	Me	H	H	I	H	O	
4.88	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	-	
4.89	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.90	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	H	Me	H	O	
4.91	H	H	Me	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	-	
4.92	H	H	Me	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	CH <sub>2</sub>	
4.93	H	H	Me	H	H	OCH <sub>2</sub> C≡CH	H	O	
4.94	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	-	
4.95	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.96	H	H	C≡CMe	H	H	Me	H	O	
4.97	Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.98	Me	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.99	Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.100	Me	Me	Me	H	H	Me	H	-	
4.101	Me	Me	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.102	Me	Me	Me	H	H	Me	H	O	
4.103	Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.104	Et	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.105	Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.106	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.107	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	

Cpd	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	A	Ref.
4.108	C(O)Me	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.109	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.110	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.111	C(O)Et	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.112	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.113	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.114	C(O)t-Bu	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.115	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	-	
4.116	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	CH <sub>2</sub>	
4.117	C(O)CF <sub>3</sub>	H	Me	H	H	Me	H	O	
4.118	CHO	H	Me	H	H	Me	H	-	

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, nesse sentido é fornecido o uso como um herbicida ou regulador de crescimento de planta caracterizado pelo fato de que o composto de fórmula (I) ou um sal deste é aplicado em uma quantidade eficaz para o controle de plantas nocivas (ervas daninhas) ou para regulação do crescimento de plantas em um local de planta. Para este propósito, o referido composto é normalmente usado na forma de uma composição herbicida (isto é em associação com diluentes ou portadores e/ou agentes tensoativos compatíveis adequados para uso em composições herbicidas), por exemplo como mais adiante descrito.

Por aplicação ao 'local de planta' entende-se aplicação, por exemplo a plantas, sementes de planta, partes de planta ou a área onde as plantas estão crescendo ou a ser desenvolvida, ou particularmente aplicação ao meio de desenvolvimento de planta, tal como solo, assim como às sementes, mudas desenvolvendo-se, raízes, caules, folhas ou outras partes de planta.

Os compostos da fórmula (I) e seus sais, todos denominados a seguir como compostos de fórmula (I), possuem uma excelente atividade herbicida contra uma ampla faixa de plantas nocivas monocotiledôneas e dicotiledôneas economicamente importantes. Os compostos de fórmula (I) também agem eficientemente em ervas daninhas perenes que produzem brotos de rizomas, rizomas ou outros órgãos perenes e que são difíceis de controlar. Neste contexto, as substâncias podem ser aplicadas pré-

plantação, pré-florescimento ou pós-florescimento.

Especificamente, exemplos podem ser mencionados de alguns representantes da flora de erva daninha monocotiledônea e dicotiledônea que podem ser controlados pelos compostos de fórmula (I), sem a enumeração sendo uma restrição a certas espécies.

Entre as espécies de erva daninha monocotiledônea, aquelas em que as substâncias ativas agem eficientemente são, por exemplo, espécies do grupo anual *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachicaria*, *Bromus*, *Dactyloctenium*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleocharis*, *Eleusine*, *Festuca*, *Fimbristylis*, *Ischaemum*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phleum*, *Poa*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sfenoclea* e *Cyperus* e, entre as espécies perenes, *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* e sorgo e também espécies de *Cyperus* perenes.

No caso de espécie de erva daninha dicotiledônea, o espectro de ação estende-se à espécie tal como, por exemplo, *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Lamium*, *Stellaria*, *Amaranthus*, *Sinapis*, *Ipomoea*, *Matricaria*, *Abutilon* e *Sida* entre os anuais e *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* e *Artemisia* no caso das ervas daninhas perenes.

Ação herbicida é também obtida no caso de plantas nocivas dicotiledôneas tais como *Ambrosia*, *Anthemis*, *Carduus*, *Centaurea*, *Chenopodium*, *Cirsium*, *Convolvulus*, *Datura*, *Emex*, *Galeopsis*, *Galinsoga*, *Kochia*, *Lepidium*, *Lindernia*, *Papaver*, *Portlaca*, *poligonum*, *Ranunculus*, *Rorippa*, *Rotala*, *Seneceio*, *Sesbania*, *Solanum*, *Sonchus*, *Taraxacum*, *Trifolium*, *Urtica* e *Xanthium*.

Plantas nocivas sendo encontradas sob as condições de cultivo específicas de arroz, tais como, por exemplo, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* e *Cyperus*, são também bem-controladas pelas substâncias ativas de acordo com a invenção.

Se os compostos de acordo com a invenção são aplicados à superfície do solo antes de germinação (pré-florescimento das ervas daninhas), então as mudas de erva daninha são ou prevenidas completamente de desenvolverem-se ou as ervas daninhas crescem até que elas tenham

alcançado o estágio de cotilédone, mas então seu crescimento pára e elas finalmente morrem completamente depois de três a quatro semanas transcorridas.

Quando as substâncias ativas são aplicadas pós-florescimento às partes verdes das plantas, o crescimento pára igualmente drasticamente um tempo muito curto depois de tratamento e as plantas de erva daninha permanecem no estágio de crescimento no tempo de aplicação, ou elas morrem completamente depois de um certo tempo, de modo que desta maneira a competição pelas ervas daninhas, que são nocivas às plantas de safra, seja eliminada em um estágio muito inicial e de uma maneira prolongada.

Ainda que os compostos de acordo com a invenção possuam uma atividade herbicida excelente contra ervas daninhas mono- e dicotiledônea, algumas plantas de safra de safras economicamente importantes tais como, por exemplo, trigo, cevada, centeio, triticales, arroz, milho, beterraba açucareira, óleo de semente de colza, algodão ou sojas (particularmente trigo, cevada, arroz ou milho) são danificadas apenas a um nível insignificante ou não em totalidade, se uma dosagem apropriada é aplicada. Por estas razões, os presentes compostos são em alguns casos adequados para o controle seletivo de vegetação indesejada na duração de plantas agricolamente úteis ou na duração de plantas ornamentais.

A atividade permite empregar os compostos como ingredientes ativos herbicidas eficazes pré- e pós-florescimento para controle de ervas daninhas de folhas amplas e ervas daninhas de capim em dosagem relativamente baixa como um herbicida seletivo em algumas safras (de preferência pré-florescimento do ervas daninhas em muitos casos). Alternativamente os compostos podem ser usados eficazmente em alguma dosagem elevada para o controle de uma ampla faixa de ervas daninhas dicotiledôneas e ervas daninhas monocotiledôneas em safras de plantação e em gleba não cultivada e, por meio de técnicas de aplicação específicas, também para tratamento inter-série em safras de série agrícolas tais como milho, algodão e similares.

As composições de acordo com a invenção podem ser usadas para controlar seletivamente plantas nocivas anuais e perenes em safras de plantaçaõ tais como dendezeiro, coqueiro, nozes (por exemplo amêndoas, avelãs, nozes, macadâmia), bagas, cítricos (por exemplo laranja, limão, 5 mandarina), bananas, cana de açúcar, pinheiro, eucalipto, (Índia-)seringueira, abacaxis, algodão, café, cacau e similares, assim como em produção de fruta (por exemplo fruta de pomo tal como maçã, pêra, cereja, manga, kiwi) e viticultura. Igualmente, as combinações de acordo com a invenção podem ser empregadas em produção de safra arável usando o método nenhum-cultivo, ou zero-cultivo, ou para tratamento depois da colheita 10 ("alqueive químico").

Outro objetivo da invenção é desta forma o controle de erva daninha seletivo em safras de plantaçaõ por aplicaçaõ dos compostos de acordo com a invenção como herbicidas.

15 Alternativamente, eles podem ser usados como herbicidas muito eficazes de uma maneira não-seletiva em trilhas, espaços abertos e sítios industriais e similares para manter estas áreas livres de vegetação indesejável.

A composições herbicidas de acordo com a invenção são distingüidas por uma ação herbicida de longa duração com um início rápido. 20

Além disso, as substâncias de acordo com a invenção possuem propriedades reguladoras de crescimento salientes em plantas de safra. Elas engajam no metabolismo das plantas de um modo regulador e podem desta forma ser empregadas para influenciar constituintes de planta de um modo direcionado e para facilitaçaõ de colheita, tal como, por exemplo, 25 disparando a dessecaçaõ e crescimento retardado. Além disso, elas são também adequadas para controle geral e inibiçaõ de crescimento vegetativo indesejado sem simultaneamente matando as plantas. Inibiçaõ de crescimento vegetativo desempenha um importante papel em muitas safras monocotiledôneas e dicotiledôneas uma vez que alojamento pode ser reduzido, 30 ou prevenido completamente, por meio deste.

Os compostos de fórmula (I) são herbicidas muito ativos da

classe de 2,4-diamino-1,3,5-triazinas substituídas no anel de triazina com um radical de (hetero)cicloalquila benzocondensado e podem ser usados para o controle de uma faixa de ervas daninhas nocivas. Os compostos possuem um efeito na biossíntese de celulose em plantas e desta forma na

5 formação de paredes celulares de planta. Eles possuem eficácia de herbicida surpreendentemente mais potente do que compostos estruturalmente próximos conhecidos da referida classe.

Devido a suas propriedades herbicidas e reguladoras de crescimento de planta, os compostos de fórmula (I) podem também ser empregados para controle de plantas nocivas em safras de plantas geneticamente

10 modificadas conhecidas, ou plantas geneticamente modificadas ainda a ser desenvolvidas. Como uma regra, as plantas transgênicas são distinguidas por propriedades vantajosas particulares, por exemplo por resistência a certos pesticidas, principalmente certos herbicidas, resistência a doenças de

15 planta ou patógenos de doenças de planta, tais como certos insetos ou microorganismos tais como fungos, bactérias ou vírus. Outras propriedades particulares referem-se, por exemplo, ao material colhido com referência à quantidade, qualidade, propriedades de armazenagem, composição e constituintes específicos. Desta forma, plantas transgênicas são conhecidas on-

20 de o conteúdo de amido é aumentado ou a qualidade de amido é alterada ou aqueles onde o material colhido possui um espectro de ácido graxo diferente.

Os compostos de fórmula (I) são de preferência empregados em safras transgênicas economicamente importantes de plantas úteis e plantas

25 ornamentais, por exemplo cereais tais como trigo, cevada, centeio, aveia, sorgo e milho miúdo, arroz, cassava e milho, ou então safras de beterraba açucareira, algodão, soja, óleo de semente de colza, batatas, tomates, ervilhas e outros vegetais.

Os compostos de fórmula (I) podem de preferência ser empregados como herbicidas em safras de plantas úteis que são resistentes aos

30 efeitos fitotóxicos dos herbicidas ou foram tornadas desta forma por meio de engenharia genética.

Modos tradicionais de geração de novas plantas que possuem características modificadas em comparação com plantas existentes consistem, por exemplo, em métodos de reprodução tradicionais e a geração de mutantes. No entanto, é também possível gerar novas plantas com características alteradas com a ajuda de métodos de engenharia genética (vide, por exemplo, EP-A-0221044, EP-A-0131624). Por exemplo, diversos casos foram descritos de

5 - modificações de engenharia genética de plantas de safra com o propósito de modificação do amido sintetizado nas plantas (por exemplo WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

10 - plantas transgênicas de safra que são resistentes a certos herbicidas do tipo glifosinato (cf., por exemplo, EP-A-0242236, EP-A-242246) ou o tipo glifosato (WO 92/00377) ou o tipo sulfoniluréia (EP-A-0257993, US-A-5013659),

15 - plantas transgênicas de safra, por exemplo algodão, que são capazes de produção de toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas de Bt) que tornam as plantas resistentes às pestes específicas (EP-A-0142924, EP-A-0193259),

20 - plantas transgênicas de safra cujo espectro de ácido graxo é modificado (WO 91/13972).

Um grande número de técnicas em biologia molecular por meio dos quais novas plantas transgênicas com características alteradas podem ser geradas é conhecido em princípio; vide, por exemplo, Sambrook e outros, 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2ª Ed., Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; ou Winnacker "Gene und Klone" [Genes e Clones], VCH Weinheim 2ª Edição 1996, ou Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

30 A fim de desempenhar tais manipulações de engenharia genética, moléculas de ácido nucléico podem ser introduzidas em plasmídeos que permitem mutagênese ou uma mudança de seqüência por meio de recombinação de seqüências de DNA. É possível, por exemplo, com a ajuda dos métodos padrões acima mencionados desempenhar permutas de base, re-

mover subsequências ou adicionar seqüências naturais ou sintéticas. Para conectar os fragmentos de DNA um ao outro, adaptadores ou ligantes podem ser ligados aos fragmentos.

Por exemplo, células de planta com uma reduzida atividade de um produto de gene podem ser geradas por expressão de pelo menos um RNA de anti-sentido correspondente, um RNA de sentido para obter um efeito co-supressor ou por expressão de pelo menos uma ribozima de construção adequada que especificamente cliva transcrições do produto de gene acima mencionado.

Para esta finalidade é possível fazer uso de, por um lado, moléculas de DNA que abrangem a seqüência de codificação inteira de um produto de gene inclusive de quaisquer seqüências de flaqueamento que possam estar presentes, por outro lado moléculas de DNA que apenas abrangem partes da seqüência de codificação, mas estas partes devem ser longas o bastante a fim de realizar, nas células, um efeito anti-sentido. Uso pode também ser feito de seqüências de DNA que mostram um alto grau de homologia para as seqüências de codificação de um produto de gene, mas que não são completamente idênticas.

Quando moléculas de ácido nucléico são expressadas em plantas, a proteína que foi sintetizada pode ser localizada em qualquer compartimento desejado da célula de planta. No entanto, para obter localização em um compartimento particular, é possível, por exemplo, ligar a região de codificação com seqüências de DNA que garantem localização em um compartimento particular. Tais seqüências são conhecidas ao trabalhador versado (vide, por exemplo, Braun e outros, EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter e outros, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald e outros, Plant J. 1 (1991), 95-106).

As células de planta transgênicas podem ser regeneradas por técnicas conhecidas para produzir plantas completas. Em princípio, as plantas transgênicas podem ser plantas de qualquer espécie de planta desejada, quer dizer, plantas monocotiledôneas e também dicotiledôneas.

Isto permite que plantas transgênicas sejam obtidas, as quais

exibem características alteradas por meio de superexpressão, supressão ou inibição de genes homólogos (= naturais) ou seqüências de gene ou por meio de expressão de genes heterólogos (= estrangeiros) ou seqüências de gene.

5 Os compostos de fórmula (I) podem de preferência ser empregados em safras transgênicas que são resistentes a herbicidas do grupo das sulfoniluréias, imidazolinonas, glifosinato-amônio ou glifosato-isopropilamônio ou inibidores de HPPD (Inibidor de dioxigenase de piruvato de *p*-hidroxifenila, que finalmente afetam biossíntese de carotenóide em  
10 plantas) e substâncias ativas análogas.

Quando os compostos de fórmula (I) são usados em safras transgênicas, efeitos diferentes dos efeitos herbicidas a serem observados em outras safras são freqüentemente constatados que são específicos para aplicação na safra transgênica particular, por exemplo um espectro alterado  
15 ou especificamente ampliado de erva daninha que pode ser controlado, taxas de aplicação alteradas que podem ser empregadas para aplicação, de preferência boa capacidade de combinação com os herbicidas os quais safra transgênica é resistente, e um efeito em crescimento e produção das plantas transgênicas de safra.

20 A invenção por esse motivo também refere-se ao uso dos compostos de fórmula (I) como herbicidas para controle de plantas nocivas em plantas transgênicas de safra.

A invenção desta forma também refere-se a um método de controle de vegetação indesejável que compreende aplicação de um ou mais  
25 herbicidas de fórmula (I) juntos com um ou mais outros pesticidas, de preferência outros herbicidas, e opcionalmente auxiliares de formulação tais como um tensoativo, às partes de plantas nocivas, destas plantas ou a área sob cultivo.

O uso de acordo com a invenção para controle de plantas nocivas ou para regulação do crescimento de plantas também inclui o caso onde  
30 os compostos de fórmula (I) são apenas formados na planta ou no solo de um precursor ("pró-fármaco") depois de sua aplicação à planta.

Os compostos de fórmula (I) podem ser empregados nas preparações convencionais como pós umectáveis, concentrados emulsificáveis, soluções vaporizáveis, poeiras ou grânulos. A invenção por esse motivo também refere-se a composições herbicidas e de regulação de crescimento de planta que compreendem compostos de fórmula (I).

De acordo com um outro aspecto da presente invenção, nesse sentido é fornecido uma composição herbicida ou de regulação de crescimento de planta compreendendo uma quantidade eficaz de um composto de fórmula (I) tal como definido acima ou um sal agricolamente aceitável destes, em associação com, e de preferência homogeneamente disperso em, um ou mais diluentes ou portadores e/ou agentes tensoativos agricolamente aceitáveis compatíveis [isto é diluentes ou portadores e/ou agentes tensoativos do tipo geralmente aceitos na técnica como sendo adequado para uso em composições herbicidas e que são compatíveis com compostos da invenção]. O termo "homogeneamente disperso" é usado para incluir composições em que os compostos de fórmula (I) são dissolvidos em outros componentes. O termo "composições herbicidas" é usado em um amplo sentido para incluir não apenas composições que são prontas para o uso como herbicidas mas também concentrados que devem ser diluídos antes do uso (incluindo mistura de tanques).

Os compostos de fórmula (I) podem ser formulados de vários modos, dependendo dos parâmetros biológicos e/ou quimiofísicos predominantes. Exemplos de possíveis formulações que são adequadas são: pós umectáveis (WP), pós solúveis em água (SP), concentrados solúveis em água, concentrados emulsificáveis (EC), emulsões (EW) tais como emulsões óleo em água e água em óleo, soluções vaporizáveis, concentrados de suspensão (SC), dispersões em uma base de óleo ou água, soluções que são miscíveis com óleo, suspensões de cápsula (CS), poeiras (DP), produtos de adubagem de semente, grânulos para irradiação e aplicação em solo, grânulos (GR) na forma de microgrânulos, grânulos de *spray*, grânulos revestidos e grânulos de adsorção, grânulos dispersíveis em água (WG), grânulos solúveis em água (SG), formulações de ULV, microcápsulas e ceras.

Estes tipos de formulação são individuais conhecidos em princípio e descritos, por exemplo, em: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" [Chemical Technology], Volume 7, C. Hanser Verlag, Munich, 4ª Edição 1986; Wade van Valquemburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray secagem Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Godwin Ltd. Londres.

Os auxiliares necessários de formulação tais como materiais inertes, tensoativos, solventes e outros aditivos são também conhecidos e descritos, por exemplo, em: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2ª Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2ª Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and emulsificantes Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" [Surface-active ethylene oxide adducts], Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" [Chemical Technology], Volume 7, C. Hanser Verlag, Munich, 4ª Ed. 1986.

Com base nestas formulações, é também possível preparar combinações com outras substâncias pesticidamente ativas tais como, por exemplo, inseticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, e com protetores, fertilizantes e/ou reguladores de crescimento, por exemplo na forma de uma mistura pronta ou uma mistura de tanque.

Pós umectáveis são preparações que são uniformemente dispersíveis em água e que, além dos compostos de fórmula (I), também compreendem tensoativos iônicos e/ou não-iônicos (umectantes, dispersantes), por exemplo, alquilfenóis polioxetilados, álcoois graxos polioxetilados, aminas graxas polioxetiladas, sulfatos de éter de poliglicol de álcool graxo, alcanossulfonatos ou alquilbenzenossulfonatos, lignossulfonato de sódio, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-dissulfonato de sódio, dibutilnaftalenossulfonato de sódio ou então oleoilmetiltaurinato de sódio, além de um diluente ou substância inerte. Para preparar os pós umectáveis, os compostos de fórmula (I) são,

por exemplo, moídos finamente em aparatos convencionais tais como moinhos de martelos, moinhos de assopro e moinhos de jato de ar e misturados com os auxiliares de formulação, ou concomitantemente ou depois disso.

Concentrados emulsificáveis são preparados, por exemplo, por dissolução dos compostos de fórmula (I) em um solvente orgânico, por exemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno ou então fervura elevada de aromáticos ou hidrocarbonetos ou misturas destes, com adição de um ou mais tensoativos iônicos e/ou não-iônicos (emulsificantes). Emulsificantes que podem ser usados são, por exemplo: sais de cálcio de ácidos alquilarilsulfônicos, tais como dodecilbenzenossulfonato de cálcio ou emulsificantes não-iônicos, tais como ésteres de poliglicol de ácido graxo, éteres de poliglicol de alquilarila, éteres de poliglicol de álcool graxo, condensados de óxido de propileno/óxido de etileno, poliéteres de alquila, ésteres de sorbitano tais como ésteres de ácido graxo de sorbitano ou ésteres de sorbitano de polioxietileno tais como ésteres de ácido graxo de sorbitano de polioxietileno.

Poeiras são obtidos através de moagem da substância ativa com substâncias sólidas finamente divididas, por exemplo, talco ou argilas naturais, tais como caulim, bentonita ou pirofillita, ou terra diatomácea.

Concentrados de suspensão podem ser com base em água ou óleo. Eles podem ser preparados, por exemplo, por moagem úmida por meio de moinhos de conta comercialmente disponíveis, se apropriado com adição de tensoativos, quando eles já foram mencionados acima, por exemplo, no caso dos outros tipos de formulação.

Emulsões, por exemplo emulsões de óleo em água (EW), podem ser preparadas, por exemplo, por meio de agitadores, moinhos de colóide e/ou misturas estáticas usando solventes orgânicos aquosos e, se apropriado, tensoativos quando eles já foram mencionados acima por exemplo no caso dos outros tipos de formulação.

Grânulos podem ser preparados ou por vaporização dos compostos de fórmula (I) em material inerte granulado adsorventes ou por aplicação de concentrados de substância ativa na superfície de portadores tais

como areia, caulinitas ou de material inerte granulado, por meio de aglutinantes, por exemplo álcool de polivinila, poliacrilato de sódio ou óleos alternativamente minerais. Substâncias ativas adequadas podem também ser granuladas da maneira que é convencional para a produção de grânulos de fertilizante, se desejado em uma mistura com fertilizantes.

Grânulos dispersíveis em água são preparados, como uma regra, através dos processos habituais tais como secagem por *spray*, granulação de leite fluidificado, granulação de disco, mistura em misturadores de alta velocidade e extrusão sem material inerte sólido. Para preparar disco, leite fluidificado, extrusor e grânulos de *spray*, vide, por exemplo, processos em "Spray-Drying Handbook" 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 e seq.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª Ed., McGraw-Hill, Nova Iorque 1973, p. 8-57.

Para detalhes adicionais na formulação de produtos de proteção de safra, vide, por exemplo, G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Nova Iorque, 1961, páginas 81-96 and J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Como uma regra, as preparações de produto agro-químico compreendem 0,1 a 99% em peso, em particular 0,1 a 95% em peso, de compostos de fórmula (I).

A concentração de compostos de fórmula (I) em pós umectáveis é, por exemplo, aproximadamente 10 a 90% em peso, o resíduo a 100% em peso sendo composto de componentes de formulação habituais. No caso de concentrados emulsificáveis, a concentração de compostos de fórmula (I) pode chegar a aproximadamente 1 a 90, de preferência 5 a 80% em peso. Formulações na forma de poeiras usualmente compreendem 1 a 30% em peso de compostos de fórmula (I), de preferência na maior parte dos casos 5 a 20% em peso de compostos de fórmula (I), enquanto soluções vaporizáveis compreendem aproximadamente 0,05 a 80, de preferência 2 a 50% em peso de compostos de fórmula (I). No caso de grânulos dispersíveis em á-

gua, o conteúdo de compostos de fórmula (I) depende parcialmente de ou os compostos de fórmula (I) estarem em forma líquida ou sólida e em que auxiliares de granulação, cargas e similares estão sendo usados. Os grânulos dispersíveis em água, por exemplo, compreendem entre 1 e 95% em peso de substância ativa, de preferência entre 10 e 80% em peso.

Além disso, as formulações de compostos de fórmula (I) mencionados compreendem, se apropriado, os adesivos, umectantes, dispersantes, emulsificantes, penetrantes, preservativos, agentes anticongelantes, solventes, cargas, portadores, corantes, antiespumas, inibidores de evaporação, reguladores de pH e reguladores de viscosidade que são convencionais em cada caso.

Os compostos da fórmula (I) ou seus sais podem ser empregados como tais ou na forma de suas preparações (formulações) como combinações com outras substâncias pesticidamente ativas, tais como, por exemplo, inseticidas, acaricidas, nematocidas, herbicidas, fungicidas, protetores, fertilizantes e/ou reguladores de crescimento, por exemplo como uma pré-mistura ou como misturas de tanque.

Componentes que podem ser empregados para as substâncias ativas de acordo com a invenção em formulações misturadas ou em mistura de tanque podem ser de classes estruturais inteiramente diferentes e mecanismos inteiramente diferentes de ação, por exemplo, compostos ativos que são com base em uma inibição de, por exemplo, acetolactato sintase, acetilcoenzima A carboxilase, PS I, PS II, HPPDO, fitoeno dessaturase, protoporfirinogênio oxidase, glutamina sintetase, biossíntese de celulose, 5-enolpiruvilciquimato-3-fosfato sintetase. Tais compostos, e também outros compostos que podem ser empregados, cuja mecanismo de ação é a um grau desconhecido ou diferente, são descritos, por exemplo, no manual "The Pesticide Manual", 14<sup>a</sup> Edição 2006 ou edições anteriores, The British Crop Protection Council (abreviação aqui "PM") e o correspondente "e-Pesticide Manual", Version 4 (2006) ou versões anteriores, ou então nomes comerciais e nomes comuns que são referidos no "Compendium of Pesticide Common Names" (pesquisável por meio da Internet) e na literatura citados

neste. Os herbicidas e reguladores de crescimento de planta mencionados a seguir a título de exemplo são em cada caso referidos por seu nome composto ativo comum padronizado de acordo com o "International Organization for Repousardization" (ISO), ou pelo nome químico ou o número de código:

- 5 acetoclor, acibenzolar-S-metila, acifluorfen(-sódio), aclonifen, AD-67, AKH 7088, isto é ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenóxi]-2-nitrofenil]-2-metoxietilideno]amino]óxi]acético e seu éster de metila, alaclor, aloxídeo(-sódio), ametrina, amicarbazona, amidochlor, amidossulfurona, aminopiralida, amitrol, AMS, isto é sulfamato de amônio, ancimidol, anilofos,
- 10 asulam, atrazina, aviglicina, azafenidina, azinsulfurona (DPX-A8947), aziprotrina, barban, BAS 516 H, isto é 5-flúor-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona, beflubutamida, benazolin(-etil), bencarbazona, benfluralina, benfuressato, benoxacor, bensulfurona(-metil), bensulida, bentazona(-sódio), benzfendizona, benzobiciclona, benzofenap, benzoflúor, benzoilprop(-etil), benztiазuron,
- 15 bialafos (bilanafos), bifenox, bispiribac(-sódio), borax, bromacila, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinila, bromuron, buminafos, bussoxinona, butaclor, butafenacila, butamifos, butenaclor, butidazol, butralin, butroxidim, butilato, cafenstrol (CH-900), carbetamida, carfentrazone(etil), caloxidim, CDAA, isto é 2-cloro-N,N-di-2-propenilacetamida, CDEC, isto é dietilditiocarbamato
- 20 de 2-cloroalila, clometoxifeno, clorambeno, clorazifop-butila, clorbromuron, clorbufam, clorfenac, clorfenprop, clorfurecol(-metil), clorflurenol(-metil), cloridazon, clorimuron(-etil), clormequat(-cloreto), clornitrofenol, clorotoluron, cloroxuron, clorprofam, clorsulfurona, clortal-dimetila, clortiamida, clortoluron, cinidon(-metila ou -etil), cinmetilina, cinossulfurona, cletodim, clefoxidim,
- 25 clodinafop e seus derivados de éster (por exemplo clodinafop-propargila), clofencet, clomazona, clomeprop, cloprop, cloproxidim, clopiralida, clopirasulfurona(-metil), cloquintocet(-mexil), cloransulam(-metil), cumiluron (JC 940), cianamida, cianazina, cicloato, ciclossulfamuron (AC 104), cicloxidim, cicluron, cihalofop e seus derivados de éster (por exemplo éster de butila,
- 30 DEH-112), ciperquat, ciperazina, ciperazol, ciprossulfamida, daimuron, 2,4-D, dalapon, daminozida, dazomet, n-decanol, dazomet, desmedifam, desmetrina, di-alato, dicamba, diclobenila, diclormida, diclorprop(-P), diclofop e seus

ésteres tais como diclofop-metila, diclofop-P-(metil), diclosulam, dietatil(-etil), difenoxuron, difenzoquat(-metilsulfato), diflufenican, diflufenzopir, dimefuron, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetazona, dimetenamida (SAN-582H), dimetenamid-, ácido dimetilarsínico, dimetipina, dimexflam, dimetrasulfurona, dinitramina, dinosseb, dinoterb, difenamida, dipropetrina, diquat-sais, ditiopir, diuron, DNOC, eglinazina-etila, EL 77, isto é 5-ciano-1-(1,1-dimetil-etil)-N-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, endotal, epoprodan, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurona-metila, etefon, etidimuron, etiozina, etofumessato, etoxifeno e seus ésteres (por exemplo éster de etila, HC-252), etoxissulfurona, etobenzanida (HW 52), F5231, isto é N-[2-cloro-4-flúor-5-[4-(3-fluoropropil)-4,5-diidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]-fenil]etanossulfonamida, fenclorazol(-etila), fenclorina, fenoprop, fenoxan, fenoxaprop e fenoxaprop-P e seus ésteres, por exemplo fenoxaprop-P-etila e fenoxaprop-etila, fenoxídim, fentrazamida, sulfato ferroso, fenuron, flamprop(-metila ou -isopropila ou -isopropil-L), flamprop-M(-metila ou -isopropil), flazassulfurona, florassulam, fluazifop e fluazifop-P e seus ésteres, por exemplo fluazifop-butila e fluazifop-P-butila, fluazolato, flucarbazona(-sódio), flucetossulfurona, flucloralina, flufenacet (FOE 5043, também conhecido como flutiamida), flufenpir(-etil), flumetralina, flumetsulam, flumeturon, flumiclorac(-pentil), flumioxazin (S-482), flumipropins, fluometuron, fluorocloridona, fluorodifeno, fluoroglicofen(-etil), flupoxam (KNW-739), flupropacil (UBIC-4243), flupropanoato, fluproanato, flupirsulfurona(-metila, ou -sódio), flurazol, flurenol(-butila), fluridona, flurocloridona, fluroxipir(-meptila), flurprimidol, flurtamona, flutiacet(-metila), flutiamida (também conhecido como flufenacet), fomesafen, foramsulfurona, fosamina, furilazol (MON 13900), furiloxifeno, ácido giberílico, glifosinato (-amônio), glifosato(-isopropilamônio), halosafen, halossulfurona(-metil), haloxifop e seus ésteres, haloxifop-P (= R-haloxifop) e seus ésteres, HC-252 (éter de difenila), hexazinona, imazametabenz(-metil), imazametapir, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina e sais tais como os sais de amônio, imazetametapir, imazetapir, imazossulfurona, inabenfida, indanofan, ácido indol-3-acético, ácido 4-indol-3-il-butírico, iodossulfurona(-metil)(-sódio), ioxinila, isocarbamida, isopropalina, isoproturon, isou-

ron, isoxaben, isoxaclortol, isoxadifen(-etil), isoxaflutol, isoxapirifop, carbuti-  
lato, lactofeno, lenacil, linuron, MCPA, MCPA-tioetila, MCPB, mecoprop(-P),  
mefenacet, mefenpir(-dietil), mefluidid, mepiquat(-cloreto), mesossulfuro-  
na(-metil), mesotriona, metam, metamifop, metamitron, metazaclor, meta-  
5 benztiазuron, metazol, metoxifenona, ácido metilarsônico, metil-  
ciclopropeno, metil-dimron, metilisotiacianato, metabenztiазuron, metobro-  
muron, (S-)metolaclor, metosulam (XRD 511), metoxuron, metribuzin, met-  
sulfurona-metila, MK-616, molinato, monalida, monocarbamida diidrogenos-  
sulfato, monolinuron, monuron, MT 128, isto é 6-cloro-N-(3-cloro-2-propenil)-  
10 5-metil-N-fenil-3-piridazinamina, MT 5950, isto é N-[3-cloro-4-(1-metiletil)-  
fenil]-2-metilpentanamida, naproanilida, napropamida, naptalam, NC 310,  
isto é 4-(2,4-diclorobenzoil)-1-metil-5-benziloxipirazol, neburon, nicossulfuro-  
na, nipiraclofeno, nitalina, nitrofenol, nitrofluorfenol, mistura de nitrofenolato,  
norflurazon de ácido nonanóico, orbencarb, ortossulfamuron, oxabetrinil,  
15 orizalin, oxadiargila (RP-020630), oxadiazona, oxassulfurona, oxaziclomefo-  
na, oxifluorfen, paclobutrazol, paraquat(-dicloreto), pebulato, ácido pelargô-  
nico, pendimetalin, penoxulam, pentaclorfenol, pentanoclor, pentoxazona,  
perfluidona, petoxamid, fenissofam, fenmedifam, picloram, picolinafen, pino-  
xaden, piperofos, piributicarb, pirifenop-butila, pretilaclor, primissulfuro-  
20 na(-metila), probenazol, procarbazona(-sódio), prociazina, prodiamina, pro-  
fluazol, profluralin, profoxidim, proexadiona(-cálcio), proidrojasmon, proglina-  
zina(-etil), prometon, prometrina, propaclor, propanil, propaquizafop, propa-  
zina, profam, propisoclor, propoxicarbazona(-sódio), n-propil-  
diidrojasmonato, propizamida, prossulfalina, prosulfocarb, prossulfurona  
25 (CGA-152005), prinaclor, piraclonil, piraflufen(-etil), pirassulfutol, pirazolina-  
to, pirazon, pirazossulfurona(-etil), pirazoxifeno, piribenzoxim, piributicarb,  
piridafol, piridato, piriftalid, pirimidobac(-metil), pirimisulfan, piritiobac(-sódio)  
(KIH-2031), piroxassulfona, piroxofop e seus ésteres (por exemplo éster de  
propargila), proxulam, quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quinofof e seu  
30 éster derivados, quizalofop e quizalofop-P e seus derivados de éster, por  
exemplo quizalofop-etila, quizalofop-P-tefurila e -etila, renriduron, rimsulfuro-  
na (DPX-E 9636), S 275, isto é 2-[4-cloro-2-flúor-5-(2-propinilóxi)fenil]-

4,5,6,7-tetraidro-2H-indazol, sebumeton, setoxidim, siduron, simazina, simetrin, sintofen, SN 106279, isto é ácido 2-[[7-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenóxi]-2-naftalenil]óxi]propanóico e seu éster de metila, sulcotriona, sulfentazona (FMC-97285, F-6285), sulfazuron, sulfometuron(-metil), sulfosato (ICI-A0224), sulfossulfurona, TCA, tebutam (GCP-5544), tebutiuron, tecneceno, tembotriona, tefuriltriona, tepraloxidim, terbacil, terbucarb, terbuclor, terbumeton, terbutilazina, terbutrina, TFH 450, isto é N,N-dietil-3-[(2-etil-6-metilfenil)sulfonil]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida, tenilclor (NSK-850), tiaflumida, tiazafluron, tiazopir (Mon-13200), tidiazimin (SN-24085), tidiazuron, tidiazuron, tiencarbazona, tifensulfurona(-metil), tiobencarb, Ti 35, tiocarbazil, topamezona, tralcoxidim, trialato, triassulfurona, triaziflam, triazofenamida, tribenuron(-metil), ácido 2,3,6-triclorobenzóico (2,3,6-TBA), triclopir, tridifano, trietazina, trifloxissulfurona(-sódio), trifloxissulfurona, trifluralin, triflusulfurona e ésteres (por exemplo éster de metila, DPX-66037), trimeturon, trinexapac, tritossulfurona, tsitodef, uniconazol, vernolato, WL 110547, isto é 5-fenóxi-1-[3-(trifluorometil)fenil]-1H-tetrazol, UBH-509, D-489, LS 82-556, KPP-300, NC-324, NC-330, KH-218, DPX-N8189, SC-0774, DOWCO-535, DK-8910, V-53482, PP-600, MBH-001, KIH-9201, ET-751, KIH-6127, KIH-2023, KIH-485 e KIH5996.

20 O controle de plantas seletivamente nocivas é de particular interesse em safras de plantas úteis e plantas ornamentais. Mesmo que os compostos (I) já exibam seletividade muito boa a suficiente em muitas safras, é possível, em princípio, que sintomas de fitotoxicidade ocorram nas plantas cultivadas em algumas safras e especialmente também no caso de  
25 misturas com outros herbicidas que são menos seletivos. Neste respeito, combinações de compostos (I) de acordo com a invenção que são de particular interesse são aqueles que contêm os compostos (I) ou suas combinações com outros herbicidas ou pesticidas e protetores. Os protetores, que são empregados em uma tal quantidade que eles ajam como antídoto, reduzem os efeitos colaterais fitotóxicos dos herbicidas/pesticidas empregados,  
30 por exemplo em safras economicamente importantes tais como cereais (trigo, cevada, centeio, milho, arroz, sorgo e milho miúdo), beterraba açucarei-

ra, cana de açúcar, óleo de semente colza, algodão e sojas, de preferência cereais. Os seguintes grupos de compostos são exemplos de protetores adequados para os compostos (I) e suas combinações com pesticidas adicionais:

- 5                   a) compostos do tipo de ácido diclorofenilpirazolina-3-carboxílico, de preferência compostos tais como 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxilato de etila (S1-1) ("Mefenpir-dietil", PM) e compostos relacionados como eles são descritos em WO 91/07874;
- 10                   b) derivados de ácido diclorofenilpirazolcarboxílico, de preferência compostos tais como 1-(2,4-diclorofenil)-5-metilpirazol-3-carboxilato de etila (S1-2), 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropilpirazol-3-carboxilato de etila (S1-3), 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)pirazol-3-carboxilato de etila (S1-4), 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxilato de etila (S1-5) e com-
- 15                   postos relacionados como eles são descritos em EP-A-333 131 e EP-A-269 806;
- c) compostos do tipo de ácido triazolcarboxílico, de preferência compostos tais como fenclorazol (e seu éster de etila), isto é 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etila
- 20                   (S1-6), e compostos relacionados (vide EP-A-174 562 e EP-A-346 620);
- d) compostos do tipo de ácido 5-benzil- ou 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílico ou o ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico, de preferência compostos tais como 5-(2,4-diclorobenzil)-2-isoxazolina-3-carboxilato de etila (S1-7) ou 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxilato de etila (S1-8) e com-
- 25                   postos relacionados como eles são descritos em WO 91/08202, ou 5,5-difenil-2-isoxazolinacarboxilato de etila (S1-9) ("isoxadifen-etila") ou 5,5-difenil-2-isoxazolinacarboxilato de n-propila (S1-10) ou 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxilato de etila (S1-11), como eles são descritos no pedido de patente internacional publicado sob
- 30                   WO-A-95/07897;
- e) compostos do tipo de ácido 8-quinolinoxiacético (S2), de preferência (5-cloro-8-quinolinóxi)acetato de 1-metilhex-1-ila (nome comum

"cloquintocet-mexil" (S2-1) (vide PM)

(5-cloro-8-quinolinóxi)acetato de 1,3-dimetilbut-1-ila (S2-2),

(5-cloro-8-quinolinóxi)acetato de 4-aliloxibutila (S2-3),

(5-cloro-8-quinolinóxi)acetato de 1-aliloxiprop-2-ila (S2-4),

5 (5-cloro-8-quinolinóxi)acetato de etila (S2-5),

(5-cloro-8-quinolinóxi)acetato de metila (S2-6),

(5-cloro-8-quinolinóxi)acetato de alila (S2-7),

(5-cloro-8-quinolinóxi)acetato de 2-(2-propilidenoiminooxi)-1-etila  
(S2-8),

10 (5-cloro-8-quinolinóxi)acetato de 2-oxoprop-1-ila (S2-9),

e compostos relacionados como são descritos em EP-A-86 750,  
EP-A-94 349 e EP-A-191 736 ou EP-A-0 492 366;

f) compostos do tipo de ácido (5-cloro-8-quinolinóxi)malônico, de  
preferência compostos tais como (5-cloro-8-quinolinóxi)malonato de dietila,  
15 (5-cloro-8-quinolinóxi)malonato de dialila, (5-cloro-8-quinolinóxi)malonato de  
metiletila e compostos relacionados como são descritos em EP-A-0 582 198;

g) substâncias ativas dos derivados de ácido fenoxiacético ou  
tipo fenoxipropiônico ou do tipo ácidos carboxílicos aromáticos, tais como,  
por exemplo, ácidos 2,4-diclorofenoxiacéticos (e seus ésteres) (2,4-D), éste-  
res 4-cloro-2-metilfenoxipropiônicos (mecoprop), MCPA ou ácido  
20 3,6-dicloro-2-metoxibenzóico (e seus ésteres) (dicamba);

h) substâncias ativas do tipo de pirimidinas que são empregadas  
em arroz como protetores agindo em solo, tais como, por exemplo,

"fenclorim" (PM) (= 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina), que é também  
25 conhecido como protetor para pretilaclor em arroz semeado;

i) substâncias ativas do tipo de dicloroacetamidas, que são fre-  
qüentemente empregadas como protetores de pré-florescimento (protetores  
agindo em solo), tais como, por exemplo,

"diclormid" (PM) (= N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida),

30 "R-29148" (= 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidina, por  
Stauffer),

"benoxacor" (PM) (= 4-dicloroacetil-3,4-diidro-3-metil-

2H-1,4-benzoxazina),

"PPG-1292" (= N-alil-N-[(1,3-dioxolan-2-il)metil]dicloroacetamida por PPG Industries),

5 "DK-24" (= N-alil-N-[(alilaminocarbonil)metil]dicloroacetamida por Sagro-Chem),

"AD-67" ou "MON 4660" (= 3-dicloroacetil-1-oxa-3-azaspiro[4,5]decano por Nitrokemia e Monsanto, respectivamente),

"diclonon" ou "BAS145138" ou "LAB145138" (= 3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonano por BASF) e

10 "furilazol" ou "MON 13900" (vide PM) (= (RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetiloxazolidina);

j) substâncias ativas do tipo de derivados de dicloroacetona, tais como, por exemplo,

15 "MG 191" (CAS Reg. N°. 96420-72-3) (= 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano por Nitrokemia), que é conhecido como protetor para milho;

k) substâncias ativas do tipo de compostos de oxiiimino, que são conhecidos como produtos de tratamento de semente, tais como, por exemplo,

20 "oxabetrinil" (PM) (= (Z)-1,3-dioxolan-2-ilmetoxiimino(fenil)acetonitrila), que é conhecido como protetor de tratamento de semente para sorgo e milho miúdo contra dano de metolaclor,

"fluxofenim" (PM) (= 1-(4-clorofenil)-2,2,2-triflúor-1-etanona O-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)oxima, que é conhecido como protetor de adubagem de semente para sorgo e milho miúdo contra dano de metolaclor, e

25 "ciometrinil" ou "-CGA-43089" (PM) (= (Z)-cianometoxiimino(fenil)acetonitrila), que é conhecido como protetor de tratamento de semente para sorgo e milho miúdo contra dano de metolaclor;

30 l) substâncias ativas do tipo de éster tiazolcarboxílico, que são conhecidos como produtos de tratamento de semente, tais como, por exemplo,

"flurazol" (PM) (=2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato benzila), que é conhecido como protetor de tratamento de semente para

sorgo e milho miúdo contra dano de alaclor e metolaclor;

m) substâncias ativas do tipo de derivados de ácido naftalenodicarboxílico, que são conhecidas como produtos de tratamento de semente, tais como, por exemplo,

5 "anidrido naftálico" (PM) (= anidrido 1,8-naftalenodicarboxílico), que é conhecido como protetor de tratamento de semente para milho contra dano de herbicida de tiocarbamato;

n) substâncias ativas do tipo de derivados de ácido cromanacético, tais como, por exemplo,

10 "CL 304415" (CAS Reg. N°. 31541-57-8) (= ácido 2-(4-carboxicroman-4-il)acético por American cianamid), que é conhecido como protetor para milho contra dano por imidazolinonas;

o) substâncias ativas que, além de uma ação herbicida contra plantas nocivas, também exibem uma ação protetora em conexão com plantas de safra tais como arroz, tais como, por exemplo,

15 "dimepiperato" ou "MY-93" (PM) (= S-1-metil-1-feniletila piperidina-1-carbotioato), que é conhecido como protetor para arroz contra dano pelo molinato de herbicida,

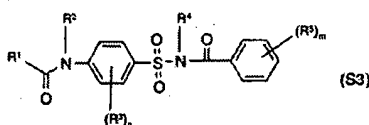
"daimuron" ou "SK 23" (PM) (= 1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-toliluréia), que é conhecido como protetor para arroz contra dano pela imazossulfurona de herbicida,

"cumiluron" = "JC-940" (= 3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-feniletil)uréia, vide JP-A-60087254), que é conhecido como protetor para arroz contra dano por diversos herbicidas,

25 "metoxifenona" ou "NK 049" (= 3,3'-dimetil-4-metozibenzofenona), que é conhecido como protetor para arroz contra dano por diversos herbicidas,

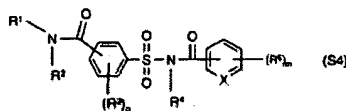
"CSB" (= 1-bromo-4-(clorometilsulfonil)benzeno) (CAS Reg. N°. 54091-06-4, por Kumiai), que é conhecido como protetor em arroz contra dano por diversos herbicidas;

30 p) N-acilsulfonamidas da fórmula (S3) e seus sais



como são descritas em WO-A-97/45016;

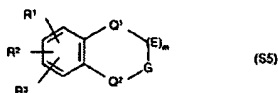
q) acilsulfamoilbenzamidas da fórmula (S4), se apropriado também em forma de sal,



como são descritas em Patente Internacional N°.

5 PCT/EP98/06097; e

r) compostos da fórmula (S5),



como são descritos em WO-A 98/13 361,

incluindo os estereoisômeros e os sais convencionalmente usados em agricultura.

10 Entre os protetores mencionados, aqueles que são de particular interesse são (S1-1) e (S1-9) e (S2-1), em particular (S1-1) e (S1-9).

Alguns dos protetores são já conhecidos como herbicidas e por esse motivo simultaneamente também exibem uma ação protetora em conexão com as plantas de safra além da ação herbicida em conexão com

15 plantas nocivas.

A relação de peso de herbicida (mistura) para protetor geralmente depende da taxa de aplicação de herbicida e da eficácia do protetor em questão; ela pode variar dentro de amplos limites, por exemplo na faixa de 200:1 a 1:200, de preferência de 100:1 a 1:100, em particular 20:1 a 1:20.

20 Os protetores podem ser formulados com herbicidas/pesticidas adicionais, analogamente aos compostos (I) ou suas misturas, e fornecidos e usados como mistura pronta ou mistura de tanque juntos com os herbicidas.

25 Para uso, o herbicida ou formulações protetoras herbicidas, que estão presentes em uma forma comercial habitual, são, se apropriado, diluídos no modo habitual, por exemplo usando água no caso de pós umectáveis, concentrados emulsificáveis, dispersões e grânulos dispersíveis em

água. Preparações na forma de poeiras, grânulos de solo, grânulos para difusão, e soluções vaporizáveis, são usualmente não diluídos também com outros materiais inertes antes do uso.

5 A taxa de aplicação requerida dos compostos da fórmula (I) varia com, entre outras coisas, as condições externas tais como temperatura, umidade e o tipo do herbicida usado. Ela pode variar dentro de amplos limites, por exemplo entre 0,001 e 10,0 kg/ha ou mais de substância ativa, mas ela é de preferência entre 0,002 e 3 kg/ha, em particular 0,005 e 1 kg/ha.

#### B. Exemplos de formulação

10 a) Um poeira é obtido por mistura de 10 partes em peso de um composto de fórmula (I) e 90 partes em peso de talco como material inerte e moagem da mistura em um moinho de martelos.

15 b) Um pó umectável que é facilmente dispersível em água é obtido por mistura de 25 partes em peso de um composto de fórmula (I), 64 partes em peso de quartzo contendo caulim como material inerte, 10 partes em peso de lignossulfonato de potássio e 1 parte em peso de oleoilmetiltaurinato de sódio como umectante e dispersante e moagem da mistura em um moinho de disco pregado.

20 c) Um concentrado de dispersão que é facilmente dispersível em água é obtido por mistura de 20 partes em peso de um composto de fórmula (I) com 6 partes em peso de éter de poliglicol de alquilfenol (®Triton X 207), 3 partes em peso de éter de poliglicol de isotridecanol (8 EO) e 71 partes em peso de óleo mineral parafínico (faixa de ebulição por exemplo aproximadamente. 255 a acima de 277°C) e moagem da mistura em um moinho de 25 bola a uma fineza de abaixo de 5 microns.

d) Um concentrado emulsificável é obtido de 15 partes em peso de um composto de fórmula (I), 75 partes em peso de cicloexanona como solvente e 10 partes em peso de nonilfenol oxetilado como emulsificante.

30 e) Grânulos dispersíveis em água são obtidos por mistura de 75 partes em peso de um composto de fórmula (I), 10 partes em peso de ligno-sulfonato de cálcio, 5 partes em peso de laurilsulfato de sódio,

3 partes em peso de álcool de polivinila e  
7 partes em peso de caulim,  
moagem da mistura em um moinho de disco pregado e granula-  
ção do pó em um leite fluidificado por vaporização em água como líquido de  
5 granulação.

f) Alternativamente, grânulos dispersíveis em água são obtidos  
por homogenização e pré-fragmentação, em um moinho de colóide,

25 partes em peso de um composto de fórmula (I),  
5 partes em peso de 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sódio,  
10 2 partes em peso de oleoilmetiltaurinato de sódio,  
1 parte em peso de álcool de polivinila,  
17 partes em peso de carbonato de cálcio e  
50 partes em peso de água,

subseqüentemente moagem da mistura em um moinho de conta  
15 e atomização e secagem da suspensão em uma torre de *spray* por meio de  
um bico de substância única.

### C. Exemplos biológicos

#### Exemplo Biológico 1: Efeito pré-florescimento em ervas daninhas

Sementes ou pedaços de rizoma de plantas monocotiledôneas e  
20 dicotiledôneas de erva daninha foram colocadas em marga arenosa em po-  
tes plásticos e cobertas com solo. Os compostos de acordo com a invenção,  
que foram formulados na forma de pós umectáveis ou concentrados de e-  
mulsão, foram então aplicados à superfície da cobertura do solo como sus-  
pensão ou emulsão aquosa em várias dosagens com uma taxa de aplicação  
25 de 600 a 800 l de água por ha (convertidos).

Depois do tratamento, os potes foram colocados em uma estufa  
e mantidos sob boas condições de crescimento para as ervas daninhas. O  
dano de planta ou florescimento foi contado visualmente depois que as plan-  
tas de teste desenvolveram-se depois de um tempo experimental de 3 a 4  
30 semanas por comparação com controles não tratados.

N<sup>os</sup>. de composto 1.5, 1.205, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.206, 3.1, 3.31,  
3.82, 3.106, 3.109 e 3.112 de acordo com as tabelas 1 a 4 acima mostram

um controle de pré-florescimento muito bom de plantas nocivas tais como *Stellaria media*, *Lolium multiflorum*, *Amaranthus retroflexus*, *Sinapis alba*, *Avena sativa* e *Setaria viridis* quando aplicados em uma taxa de aplicação de 0,5 kg ou menos de ingrediente ativo por hectare.

5 Exemplo Biológico 2: Efeito pós-florescimento em ervas daninhas

Sementes ou pedaços de rizoma de monocotiledôneas e dicotiledôneas de ervas daninhas foram colocados em marga arenosa em potes plásticos, cobertos com solo e desenvolvidos na estufa sob boas condições de crescimento. Três semanas depois de semeadura, as plantas de teste foram tratadas no estágio de três folhas. Várias dosagens dos compostos de acordo com a invenção, que foram formulados como pós umectáveis ou concentrados de emulsão, foram pulverizadas às partes verdes de planta em uma taxa de aplicação de 600 a 800 l de água por ha (convertidos). Depois que as plantas de teste foram deixadas repousarem na estufa durante aproximadamente 3 a 4 semanas sob condições de crescimento ideais, o efeito das preparações foi contado visualmente por comparação com controles não tratados. Nos. de composto 1.5, 1.205, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.206, 3.1, 3.31, 3.82, 3.106, 3.109 e 3.112 de acordo com as tabelas 1 a 4 acima de acordo com a invenção mostram uma atividade de pós-florescimento de herbicida muito boa contra plantas nocivas tais como *Sinapis alba*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Stellaria media*, *Cyperus iria*, *Amaranthus retroflexus*, *Setaria viridis*, *Avena sativa*, *Lamium purpureum*, *Matricaria inodora*, *Papaver rhoeas*, *Veronica persica*, *Viola tricolor*, *Kochia spp* e *Che-  
nopodium album* quando aplicados em uma taxa de aplicação de 2 kg ou menos de ingrediente ativo por hectare.

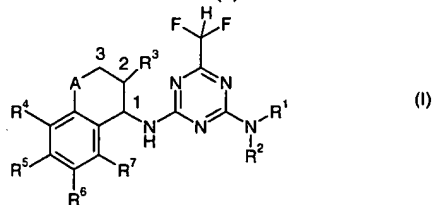
25 Exemplo Biológico 3: Controle de erva daninha em safras de plantação

Em testes de campo adicionais, safras de plantação foram desenvolvidas sob condições de infestação de erva daninha natural e pulverizadas com várias dosagens das substâncias de fórmula (I) de acordo com a invenção. Em vários intervalos de tempo depois da aplicação é constatado por meio de avaliação visual que os compostos de acordo com a invenção, tais como os N<sup>os</sup> 1.5, 1.205, 2.1, 2.2, 2.3, 2.5, 2.206, 3.1, 3.31, 3.82, 3.106,

3.109 e 3.112 de acordo com as tabelas 1 a 4 acima, deixam as safras de  
plantação tais como, por exemplo, dendezeiro, coqueiro, Índia-seringueira,  
cítricos, abacaxis, algodão, café, cacau e videiras não danificadas, até em  
altas taxas de substância ativa. Os compostos de teste de fórmula (I) fre-  
5 qüentemente mostram um grau melhorado de seletividade comparados aos  
compostos de técnica anterior, e são por esse motivo adequados para con-  
trole de vegetação indesejada em safras de plantaçãõ.

## REIVINDICAÇÕES

1. Compostos da fórmula (I) ou sais destes,



em que

5  $R^1$  e  $R^2$  são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquenila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquenila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquinila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquinila ou um radical de acila,

$R^3$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcóxi, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenilóxi ou (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinilóxi, de preferência H, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquenila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcóxi,

10  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio,

(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalcóxi, CN, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenilóxi ou (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinilóxi, mas pelo menos um deles é (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, halogênio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalcóxi, CN, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinila, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquenilóxi ou (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquinilóxi, e

A é CH<sub>2</sub>, O ou uma ligação direta.

20 2. Compostos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que

$R^1$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquenila, (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)alquinila ou um radical de acila possuindo 1 a 12 átomos de carbono,

$R^2$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)haloalquila,

$R^3$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi,

25  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, halogênio ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi e pelo menos um destes é (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, halogênio ou (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alcóxi, e

uma é CH<sub>2</sub> ou uma ligação direta.

3. Compostos de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracteri-

zados pelo fato de que

$R^1$  H, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila, alila, propargila, CHO, -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alquila ou -CO(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)haloalquila,

$R^2$  é H, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)alquila,

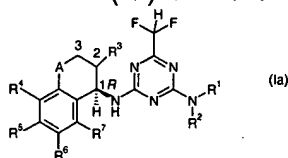
5  $R^3$  é H, metila ou etila,

$R^4$ ,  $R^5$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, metila, F, Cl ou Br,

$R^6$  é metila, F, Cl ou Br, e

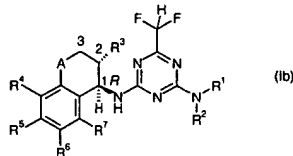
A é CH<sub>2</sub> ou uma ligação direta.

10 4. Compostos de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 3, caracterizados pelo fato de que eles são compostos da fórmula (I) selecionados de compostos de fórmula (Ia) ou sais destes,



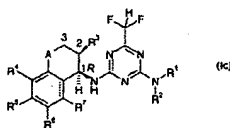
em que a configuração estereoquímica na posição 1 marcada é 60 a 100 %  
15 (*R*), com base no conteúdo de estereoisômeros possuindo configurações (*R*) e (*S*) nesta posição, e em que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  e A são tal como definido na fórmula (I).

20 5. Compostos de acordo com a reivindicação 4, caracterizados pelo fato de que eles são compostos da fórmula (I) selecionados de compostos da fórmula (Ib) ou sais destes,



em que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  e A são tal como definido na fórmula (I), com a condição de que o grupo de  $R^3$  seja diferente de hidrogênio e orientado trans ao grupo de amino, e em que a configuração estereoquímica na  
25 posição 1 marcada é 60 a 100 % (*R*), com base no conteúdo de estereoisômeros possuindo configurações (*R*) e (*S*) nesta posição.

6. Compostos de acordo com a reivindicação 4, caracterizados pelo fato de que eles são compostos da fórmula (I) selecionados de compostos do fórmula (Ic) ou sais destes,



em que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  e A são tal como definido na fórmula (I), com a condição de que o grupo de  $R^3$  seja diferente de hidrogênio e orientado cis ao grupo de amino, e em que a configuração estereoquímica na posição 1 marcada é 60 a 100 % (*R*), com base no conteúdo de estereoisômeros possuindo configurações (*R*) e (*S*) nesta posição.

7. Compostos de acordo com quaisquer das reivindicações 4 a 6, caracterizados pelo fato de que

$R^1$  e  $R^2$  são cada um H,

$R^3$  é metila ou etila,

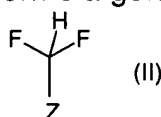
$R^4$ ,  $R^5$  e  $R^7$  são cada um independentemente H, metila, Br, Cl ou F, e

$R^6$  é metila, Br, Cl ou F, e

A é  $\text{CH}_2$ , O ou uma ligação direta.

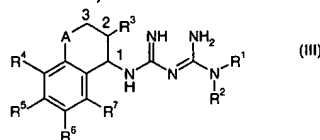
8. Processo para a preparação de um composto de fórmula (I) ou um sal destes tal como definido na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

a) um composto de fórmula geral (II),



em que Z é um grupo funcional selecionado do grupo consistindo em éster carboxílico, ortoéster carboxílico, cloreto de ácido carboxílico, carboxamida, ciano, carboxílico anidrido ou triclorometila,

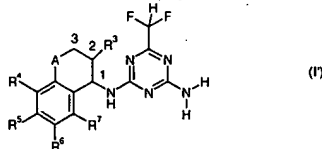
é reagido com um composto de biguanidina de fórmula (III) ou um sal de adição de ácido destes,



em que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  e A e a configuração na posição 1 marcada são tal como definido no composto de fórmula (I),

para produzir o composto de fórmula (I) ou um sal destes, ou

b), onde um ou cada um dos grupos  $R^1$  ou  $R^2$  no composto de fórmula (I) a ser preparado é  $(C_1-C_4)$ alquila,  $(C_1-C_4)$ haloalquila,  $(C_3-C_4)$ alquenila,  $(C_3-C_4)$ haloalquenila,  $(C_3-C_4)$ alquinila ou  $(C_3-C_4)$ haloalquinila, um composto de fórmula (I')



5

é reagido com um agente de alquilação de fórmula (VI) ou (VII) respectivamente:



em que  $L^2$  é um grupo de partida, para produzir o composto da fórmula (I) ou um sal deste como produto de uma mono- ou dialquilação,

10

c), onde um ou cada um dos grupos  $R^1$  ou  $R^2$  no composto de fórmula (I) a ser preparado é um grupo de acila, por reação de um composto de fórmula (I') com um agente de acilação de fórmula (VIII) ou (IX) respectivamente:

15



para produzir o composto da fórmula (I) ou um sal destes a este respeito como produto de uma mono- ou diacilação, ou

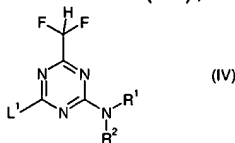
d), onde um dos grupos  $R^1$  ou  $R^2$  no composto de fórmula (I) a ser preparado é  $(C_1-C_4)$ alquila,  $(C_1-C_4)$ haloalquila,  $(C_3-C_4)$ alquenila,  $(C_3-C_4)$ haloalquenila,  $(C_3-C_4)$ alquinila ou  $(C_3-C_4)$ haloalquinila, e o outro é um grupo de acila,

20

reação de um composto de fórmula (I') com um agente de alquilação de fórmula (VI) ou (VII) e subsequente com um agente de acilação de fórmula (VIII) ou (IX), respectivamente, para produzir o composto da fórmula (I) ou um sal deste, ou

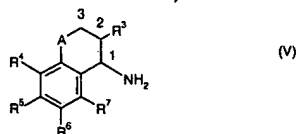
25

e) um composto de fórmula (IV),



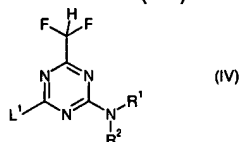
em que  $R^1$  e  $R^2$  são tal como definido no composto de fórmula (I) a ser preparado e  $L^1$  é um grupo de partida, é reagido com uma amina de fórmula

(V), ou um sal de adição de ácido deste,

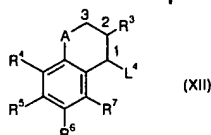


em que  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  e A são tal como definido no composto de fórmula (I) a ser preparado, ou

5 f) um composto da fórmula (IV)



em que  $R^1$  e  $R^2$  são tal como definido no composto de fórmula (I) a ser preparado e  $L^1$  é  $NH_2$ , é reagido com um composto da fórmula (XII),



10 em que  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  e uma são tal como definido no composto de fórmula (I) a ser preparado e  $L^4$  é um grupo de partida.

9. Composição herbicida ou de regulação de crescimento de planta, que compreende um ou mais compostos da fórmula (I) ou seus sais como definido em quaisquer das reivindicações 1 a 7 e auxiliares de formulação aplicáveis em proteção de safra

10. Método de controle de plantas nocivas ou para regulação do crescimento de plantas, que compreende aplicação de uma quantidade eficaz de um ou mais compostos da fórmula (I) ou seus sais como definido em quaisquer das reivindicações 1 a 7 em um local de planta.

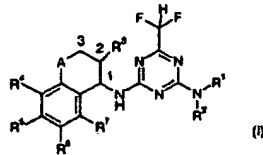
20 11. Uso de compostos da fórmula (I) ou seus sais como definido em quaisquer das reivindicações 1 a 7 como herbicidas ou reguladores de crescimento de planta.

PI 10667-0

## RESUMO

Patente de Invenção: "DIAMINO-1,3,5-TRIAZINAS N-SUBSTITUÍDAS COM RADICAIS BICÍCLICOS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÕES DAS MESMAS, E SEU USO COMO HERBICIDAS E REGULADORES DE CRESCIMENTO DE PLANTA".

A presente invenção refere-se a um composto opticamente ativo de fórmula (I) ou um sal deste:



em que os vários símbolos são tal como definido na reivindicação 1, ou refere-se a processos para sua preparação, a composições destes, e a seu uso como herbicidas ou reguladores de crescimento de planta.