



(19) INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL  
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 89845 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C07D277/42 A	C07D277/36 B
C07D277/34 B	C07D263/48 B
C07D263/46 B	A01N043/78 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.02.24	(73) <i>Titular(es):</i> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT - 5090 LEVERKUSEN, BAYERWERK DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.03.05 DE 3807232	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.11.10	(72) <i>Inventor(es):</i> ALEXANDER KLAUSENER DE WOLFGANG KRAMER DE WILHELM BRANDES DE STEFAN DUTZMANN DE GERD HAENSSLER DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 11/93 1993.11.08	(74) <i>Mandatário(s):</i> AMÉRICO DA SILVA CARVALHO RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DUMA COMPOSIÇÃO PESTICIDA CONTENDO ACRILATOS SUBSTITUÍDOS E DE PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS

(57) *Resumo:*

*Wifama*

PATENTE DE INVENÇÃO Nº. 39845

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

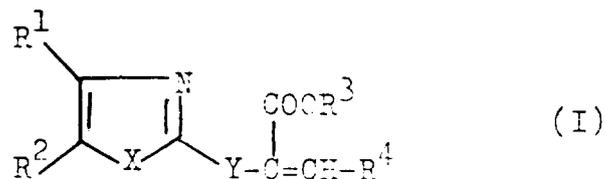
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DUMA COMPOSIÇÃO PESTICIDA CON-  
TENDO ACRILATOS SUBSTITUÍDOS E DE PRODUTOS INTERMEDIÁRIOS"

que apresenta

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

RESUMO

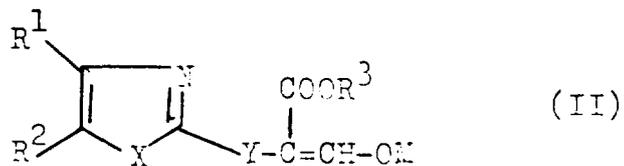
A invenção refere-se ao processo para a preparação  
de acrilatos substituídos de fórmula (I)



em que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , X e Y têm os significados indicados nas rei-  
vindicações, seus isómeros e misturas de isómeros, caracte-  
rizado por

a) se fazer reagir um hidroxiacrilato ou um seu sal  
derivado de metal alcalino de fórmula (II)



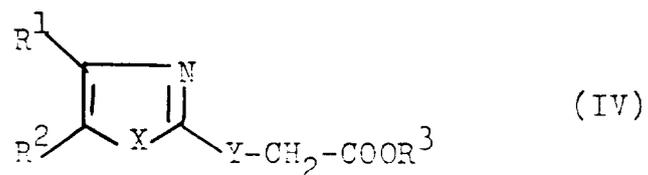
- 1a -  
*Wilfanes*

com um agente de alquilação de fórmula (III)



ou

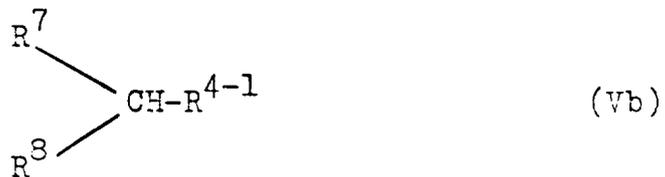
b) se fazer reagir um acetato substituído de fórmula (IV)



com uma formamida de fórmula (Va)



ou com um derivado de fórmula (Vb)



Os compostos de fórmula (I) possuem propriedades praguicidas, nomeadamente, fungicidas.

A invenção também se refere ao processo para a preparação de produtos intermediários que são novos.

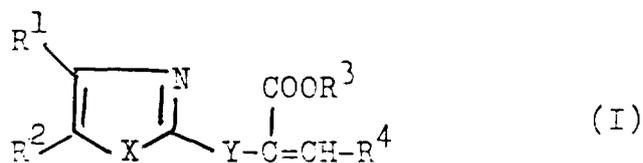
Wifama<sup>2</sup>

A presente invenção refere-se a novos acrilatos substituídos, a vários processos para a sua preparação e à sua utilização em pesticidas.

É conhecido o facto de determinados acrilatos substituídos, como por exemplo o composto 2-(2-benzoil-pirrol-1-il)-3-metoxi-acrilato de metilo ou o composto 3-metoxi-2-(2-metilfenil)-acrilato de metilo, ou o composto 2-(2-benziloxifenil)-3-metoxi-acrilato de fenilo, possuírem propriedades fungicidas (ver por exemplo EP 205 523; EP 178 816; DE-OS 3 519 232).

A eficácia destes compostos já conhecidos, porém, especialmente para baixas doses e concentrações de aplicação, nem sempre é totalmente satisfatória em todos os campos de aplicação.

Descobriram-se agora os novos acrilatos substituídos de fórmula geral (I)



em que

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> independentemente um do outro representam cada um hi

*Wilson* 3

drogênio, alquilo, alcenilo, ou representam aralquilo, aralcenilo, arilo ou heteroarilo, cada um destes grupos eventualmente substituído,

R<sup>3</sup> representa alquilo, ou aralquilo eventualmente substituído,

R<sup>4</sup> representa dialquilamino ou um radical -Z-R<sup>5</sup>,

X representa oxigênio ou enxofre e

Y representa oxigênio, enxofre ou o radical -N-  
em que  $\begin{matrix} | \\ R^6 \end{matrix}$

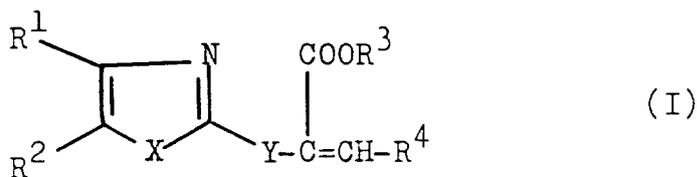
R<sup>5</sup> representa alquilo ou representa aralquilo eventualmente substituído,

R<sup>6</sup> representa hidrogênio, alquilo, alcenoilo ou representa aralquilo ou arilo cada um destes grupos eventualmente substituído, e

Z representa oxigênio ou enxofre.

Os compostos de fórmula (I) podem ocorrer como isómeros geométricos ou misturas de isómeros com diversas composições. Tanto os isómeros puros como também as misturas de isómeros são objecto da presente invenção.

Descobriu-se também que se obtêm os novos acrilatos substituídos de fórmula geral (I)



em que

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> independentemente um do outro representam cada um hi-

*W. J. ...*

drogênio, alquilo, alcenilo, ou representam aralquilo, aralcenilo, arilo ou heteroarilo, cada um destes grupos eventualmente substituído,

R<sup>3</sup> representa alquilo, ou representa aralquilo eventualmente substituído,

R<sup>4</sup> representa dialquilamino ou um radical -Z-R<sup>5</sup>,

X representa oxigênio ou enxofre e

Y representa oxigênio, enxofre ou um radical  $\begin{matrix} -N- \\ | \\ R^6 \end{matrix}$ ,

em que

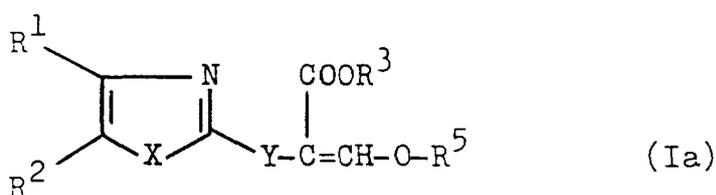
R<sup>5</sup> representa alquilo, ou representa aralquilo eventualmente substituído,

R<sup>6</sup> representa hidrogênio, alquilo, alcanóilo, ou representa aralquilo ou arilo eventualmente substituídos, e

Z representa oxigênio ou enxofre,

de acordo com um dos processos a seguir descritos:

(a) Obtêm-se acrilatos substituídos de fórmula (Ia)



em que

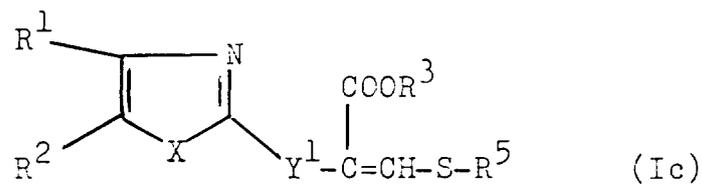
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, X e Y têm os significados indicados acima,

fazendo-se reagir hidroxiacrilatos ou os seus sais de metais alcalinos de fórmula (II)





*Wilson* 7

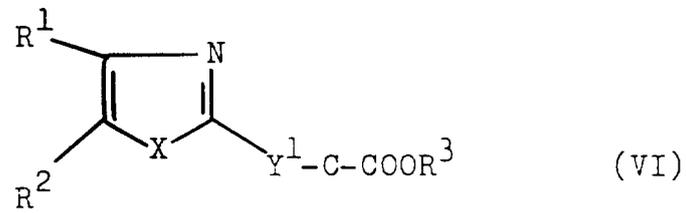


em que

$\text{Y}^1$  representa enxofre ou um radical  $-\text{N}-$ , e  $\text{R}^6$

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6$  e  $\text{X}$  têm os significados indicados acima,

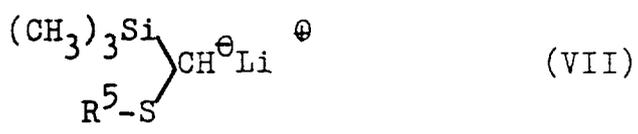
fazendo-se reagir derivados de ácido oxálico de fórmula (VI)



em que

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{X}$  e  $\text{Y}^1$  têm os significados indicados acima,

com compostos organometálicos de fórmula (VII)

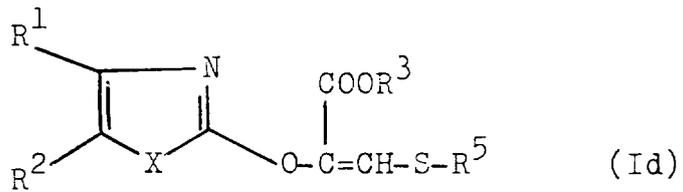


em que

$\text{R}^5$  tem o significado acima indicado, eventualmente na presença de um diluente;

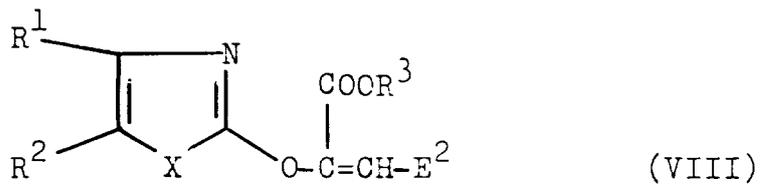
(d) obtêm-se acrilatos substituídos de fórmula (Id)

Wifama 8



em que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  e  $X$  têm os significados indicados acima, fazendo-se reagir acrilatos substituídos de fórmula (VIII)



em que

$E^2$  representa um grupo dissociável electrófilo e  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  e  $X$  têm os significados acima indicados, com tióis de fórmula (IX)



em que

$R^5$  tem o significado indicado acima, eventualmente na presença de um diluente e eventualmente na presença de um agente auxiliar da reacção.

Finalmente descobriu-se que os novos acrilatos substituídos de fórmula geral (I) possuem uma boa acção contra parasitas.

Surpreendentemente, os acrilatos substituídos de fórmula geral (I) de acordo com a invenção revelam por exemplo uma eficácia fungicida consideravelmente melhor do que a de acрила-



— tos já conhecidos na técnica, como por exemplo o composto 2-(2-benzoilpirrol-1-il)-3-metoxiacrilato de metilo ou o composto 3-metoxi-2-(2-metilfenil)-acrilato de metilo, ou o composto 2-(2-benziloxifenil)-3-metoxi-acrilato de fenilo, os quais quimicamente e em campo de acção são compostos aparentados.

Os acrilatos substituídos de acordo com a invenção são genericamente definidos pela fórmula (I). São preferidos os compostos de fórmula (I) nos quais:

$R^1$  e  $R^2$  independentemente um do outro representam cada um hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 8 átomos de carbono, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 8 átomos de carbono, os grupos, cada um eventualmente substituído na parte arilo uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, aralquilo com 1 a 6 átomos de carbono na parte alquilo que pode ter cadeia linear ou ramificada, aralcenilo com 2 a 6 átomos de carbono na parte alcenilo que pode ter cadeia linear ou ramificada, ou arilo com 6 a 10 átomos de carbono em cada uma das partes arilo, citando-se como substituintes de arilo em cada caso: halogéneo, ciano, nitro, os grupos alquilo, alcoxi ou alquiltio tendo cada um cadeia linear ou ramificada e possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono, os grupos halogenoalquilo, halogeneoalcoxi ou halogenoalquiltio tendo cada um cadeia linear ou ramificada e possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, os grupos alcoxicarbonilo ou alcoxiiminoalquilo tendo cada um cadeia linear ou ramificada e possuindo cada um 1 a 8 átomos de carbono em cada uma das partes alquilo individuais, cicloalquilo com 3 a 7 átomos de carbono, alcanodiilo acoplado duas vezes e tendo 3 a 5 átomos de carbono, os grupos arilo, aralquilo, ariloxi ou aralquiloxi tendo cada um 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo e

*Wifama*

eventualmente 1 a 4 átomos de carbono em cada uma das partes alquilo que podem ter cadeia linear ou ramificada, estando cada um eventualmente substituído na parte arilo 1 ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre halogéneo, alquilo, alcoxi, alquiltio, halogenoalquilo, halogenoalcoxi ou halogenoalquiltio tendo cada um 1 a 4 átomos de carbono e eventualmente 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, ou os grupos heteroarilalquilo ou heteroarilo tendo cada um 2 a 9 átomos de carbono e 1 a 4 heteroátomos iguais ou diferentes — especialmente átomos de azoto, oxigénio e/ou enxofre — na parte heteroarilo e eventualmente 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo que podem ter cadeias lineares ou ramificadas, estando cada um eventualmente substituído na parte heteroarilo uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre halogéneo, alquilo, alcoxi, alquiltio, halogenoalquilo, halogenoalcoxi ou halogenoalquiltio tendo cada um 1 a 4 átomos de carbono e eventualmente 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; além disso representam um radical heteroarilo com 2 a 9 átomos de carbono e 1 a 4 heteroátomos iguais ou diferentes — especialmente azoto, oxigénio e/ou enxofre — eventualmente substituído uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes os substituintes de arilo anteriormente enumerados,

R<sup>3</sup> representa alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono, ou representa aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo que pode ter cadeia linear ou ramificada, e 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo, eventualmente substituído na parte arilo uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes de arilo os mesmos já referidos para R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup>,

R<sup>4</sup> representa dialquilamino tendo 1 a 6 átomos de carbono em

*Wifolans*

— cada uma das partes alquilo individuais, ou um radical  $-Z-R^5$ ,

X representa oxigénio ou enxofre e

Y representa oxigénio, enxofre ou um radical  $-N-$ ,  
 $\begin{matrix} | \\ R^6 \end{matrix}$

em que

$R^5$  representa alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono, ou representa aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono na parte alquilo que pode ter cadeia linear ou ramificada, e com 6 a 10 átomos de carbono na parte arilo, eventualmente substituído na parte arilo uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes de arilo os mesmos já enumerados para  $R^1$  e  $R^2$ ,

$R^6$  representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono, alcanóilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono na parte alquilo, ou representa aralquilo com 1 a 6 átomos de carbono na parte alquilo que pode ter cadeia linear ou ramificada, ou arilo tendo em cada caso 6 a 10 átomos de carbono em cada uma das partes arilo, estando cada um dos grupos eventualmente substituído na parte arilo uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes da parte arilo para cada grupo os mesmos já mencionados anteriormente para  $R^1$  e  $R^2$ , e

Z representa oxigénio ou enxofre.

São especialmente preferidos os compostos de fórmula (I) nos quais:

*Wifama*

$R^1$  e  $R^2$  independentemente um do outro representam, cada um, hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, alilo, n-butenilo, isobutenilo, representam benzilo, feniletilo, feniletenilo, fenilo, naftilo, piridilo, tienilo ou furilo, estando cada um destes grupos eventualmente substituído na parte arilo ou na parte heteroarilo uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes para cada caso:

fluor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, metiltio, trifluormetilo, trifluormetoxi, difluormetoxi, trifluormetiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metoximinometilo, etoximinometilo, metoximinometilo, etoximinometilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo ou os grupos fenilo, benzilo, fenoxi ou benziloxi, cada um eventualmente substituído na parte fenilo uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre fluor, cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, trifluormetilo, difluormetoxi, trifluormetoxi e/ou trifluormetiltio,

$R^3$  representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo ou t-butilo, ou representa benzilo eventualmente substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes os mesmos já enumerados para  $R^1$  e  $R^2$ ,

$R^4$  representa dialquilamino tendo 1 a 4 átomos de carbono em cada uma das partes alquilo individuais, ou representa um radical  $-Z-R^5$ ,

X representa oxigénio ou enxofre e

Y representa oxigénio, enxofre ou um radical  $-N-$ ,  
 $R^6$



em que

$R^5$  representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo ou t-butilo, ou representa benzilo eventualmente substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes os mesmos já enumerados para  $R^1$  e  $R^2$ ;

$R^6$  representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, acetilo, propionilo, n-butirilo, isobutirilo, ou representa benzilo ou fenilo, cada um eventualmente substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes os mesmos já indicados para  $R^1$  e  $R^2$ , e

Z representa oxigénio ou enxofre.

São muito particularmente preferidos os compostos de fórmula (I) nos quais

$R^1$  e  $R^2$  independentemente um do outro representa cada um hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ou representam fenilo ou naftilo, cada um eventualmente substituído uma até 3 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes em cada caso fluor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, metiltio, trifluormetilo, trifluormetoxi, difluormetoxi, trifluormetiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metoximinometilo, etoximinometilo, metoximinooetilo, etoximinooetilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, ou os grupos fenilo, fenoxi, benzilo ou benziloxi, cada um eventualmente substituído 1 ou 2 ve-

zes por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de fluor, cloro, bromo, metilo e/ou etilo,

R<sup>3</sup> representa metilo, etilo, ou benzilo,

R<sup>4</sup> representa dimetilamino, dietilamino ou um radical -Z-R<sup>5</sup>,

X representa oxigénio ou enxofre e

Y representa oxigénio, enxofre ou um radical  $\begin{matrix} -N-, \\ | \\ R^6 \end{matrix}$ ,

em que

R<sup>5</sup> representa metilo, etilo, n-propilo ou isopropilo, ou benzilo,

R<sup>6</sup> representa hidrogénio, metilo, etilo, acetilo, propionilo, ou representa benzilo ou fenilo cada um eventualmente substituído uma ou duas vezes por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de fluor, cloro, bromo, metilo, etilo e/ou trifluormetilo, e

Z representa oxigénio ou enxofre.

São especialmente preferidos os compostos de fórmula (I) nos quais

R<sup>1</sup> representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ou representa fenilo eventualmente substituído 1 ou 2 vezes por substituintes iguais ou diferentes, mencionando-se como substituintes: fluor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, trifluormetilo, trifluormetoxi, trifluormetiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metoximinometilo, metoximinoetilo, ciclopentilo, 1,3-propanodiilo, ou os grupos fenilo, fenoxi, benzilo ou benziloxi, eventualmente substituídos 1 ou 2 vezes por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre fluor, cloro, bromo ou metilo,

R<sup>2</sup> representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, ou isopropilo,

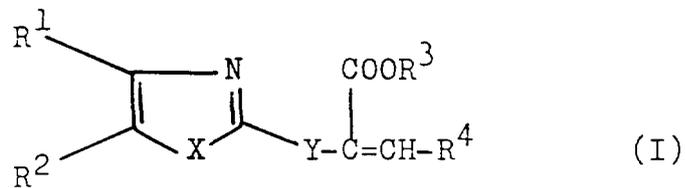
R<sup>3</sup> representa metilo, ou etilo,

R<sup>4</sup> representa metoxi, etoxi, metiltio ou dimetilamino,

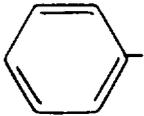
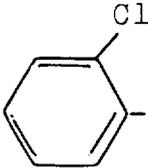
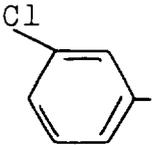
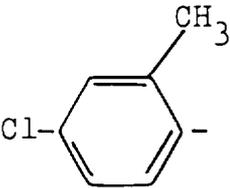
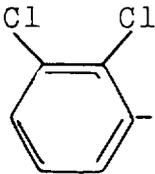
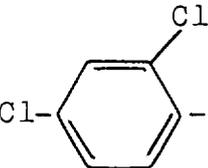
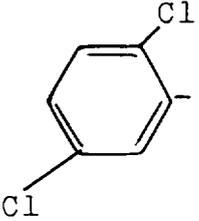
X representa oxigénio ou enxofre e

Y representa um radical N-metilo.

Em particular, e além dos compostos mencionados nos exemplos de preparação, citam-se ainda os seguintes acrilatos substituídos de fórmula geral (I):

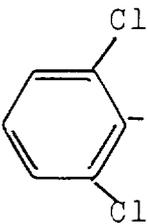
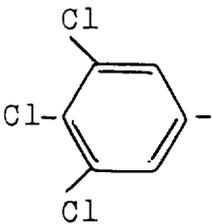
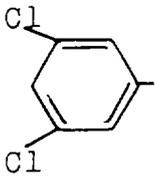
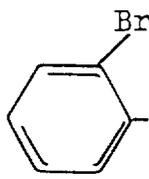
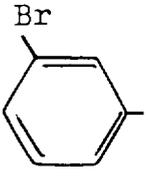
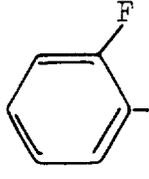


*Wilson*

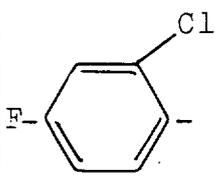
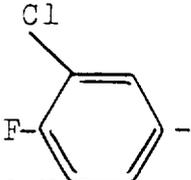
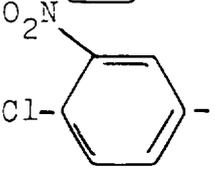
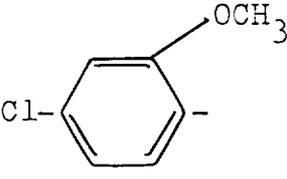
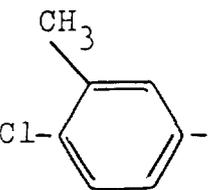
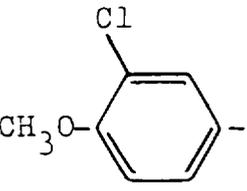
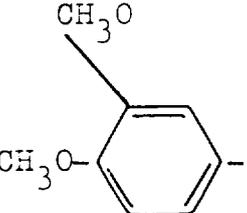
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>

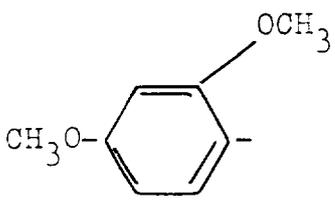
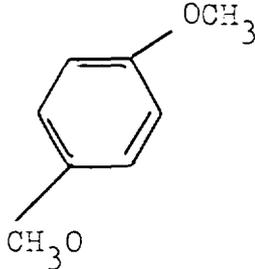
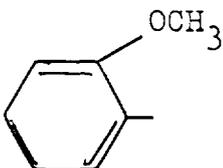
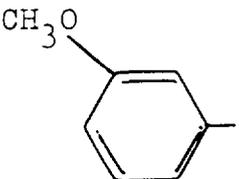
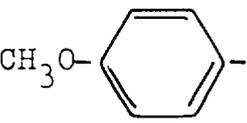
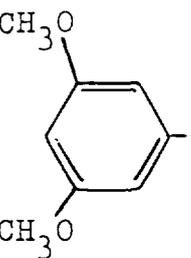
*Wifama*

17

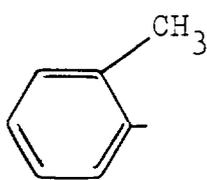
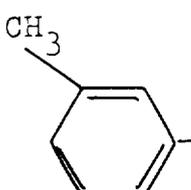
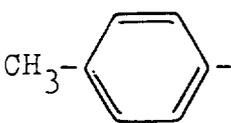
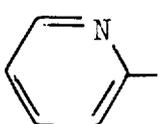
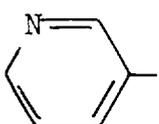
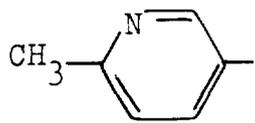
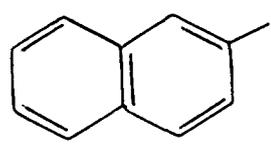
$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	X	Y
	H	$CH_3$	$OCH_3$	S	$N-CH_3$
	H	$CH_3$	$OCH_3$	S	$N-CH_3$
	H	$CH_3$	$OCH_3$	S	$N-CH_3$
	H	$CH_3$	$OCH_3$	S	$N-CH_3$
	H	$CH_3$	$OCH_3$	S	$N-CH_3$
	H	$CH_3$	$OCH_3$	S	$N-CH_3$
	H	$CH_3$	$OCH_3$	S	$N-CH_3$

*Wilson*

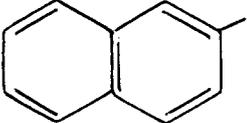
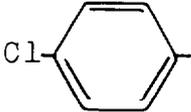
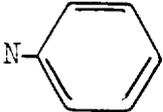
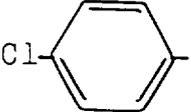
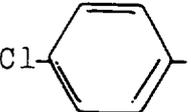
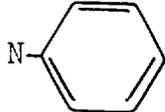
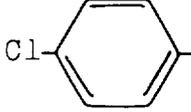
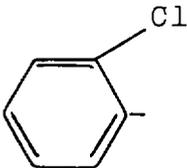
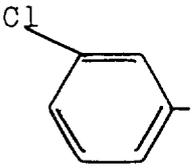
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>

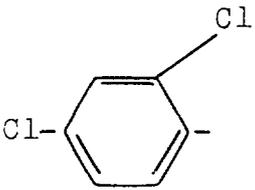
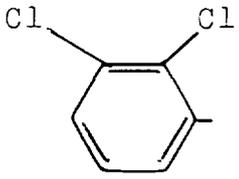
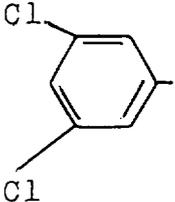
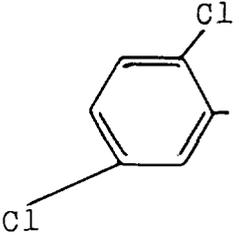
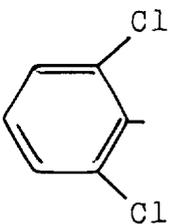
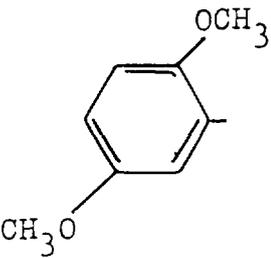
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>

*Viflans*

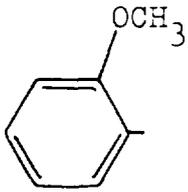
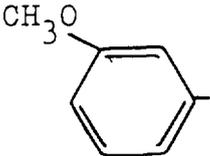
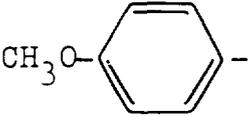
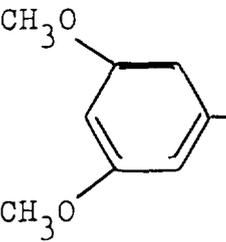
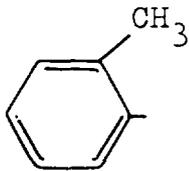
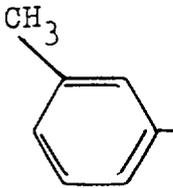
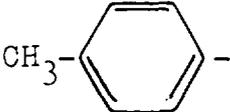
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>

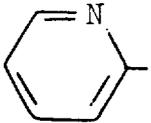
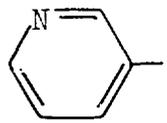
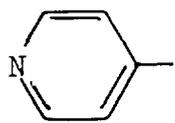
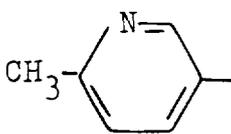
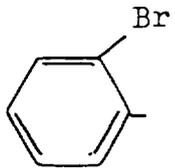
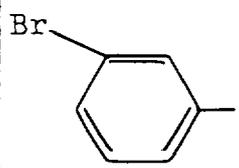
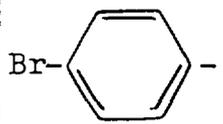
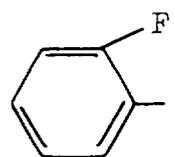
*Wifama*

$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>

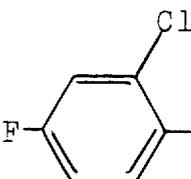
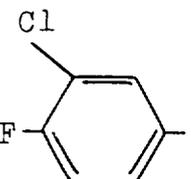
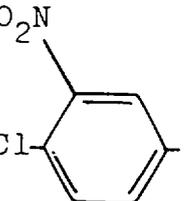
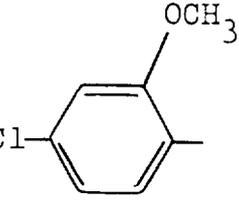
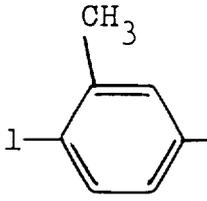
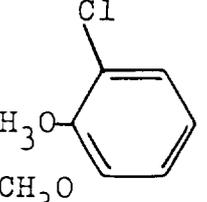
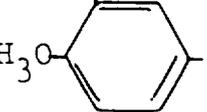
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>

*Wifann*<sup>23</sup>

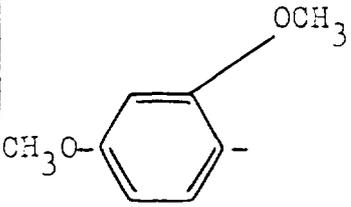
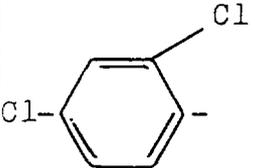
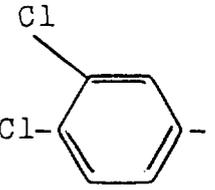
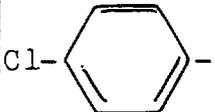
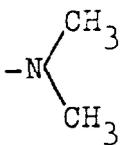
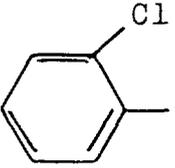
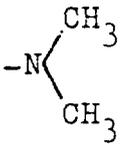
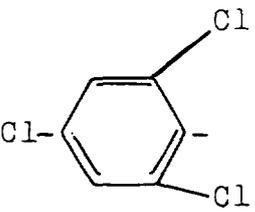
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>

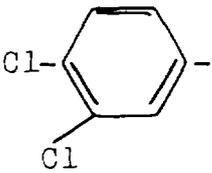
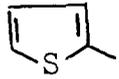
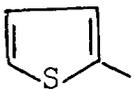
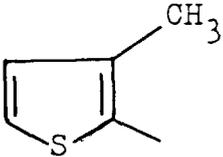
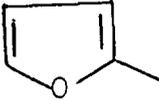
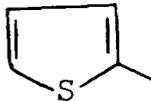
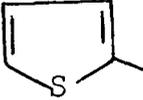
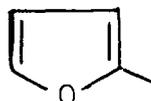
*Wifama*

$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>

*Vifanna*

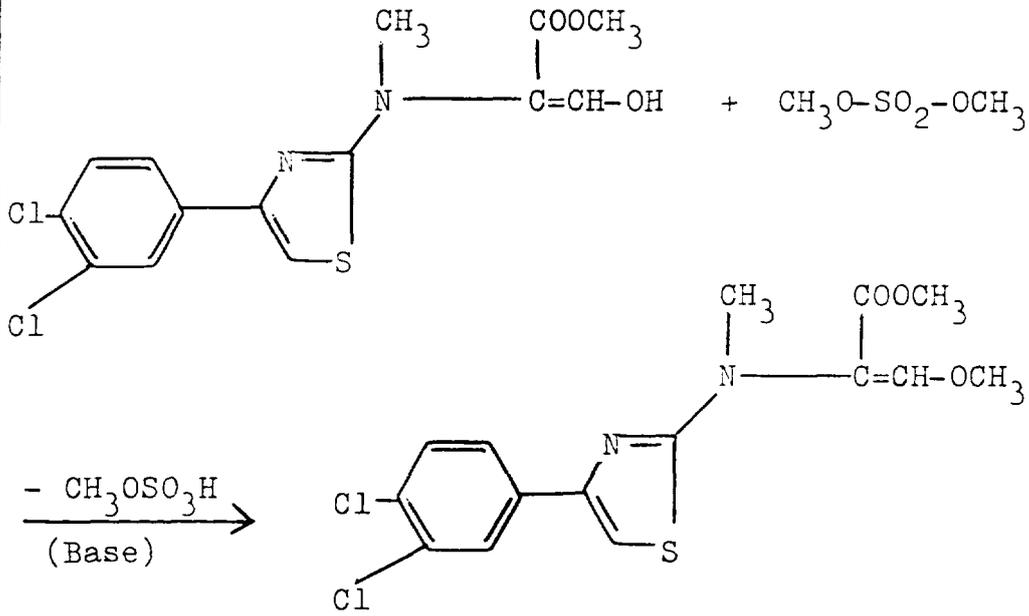
$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>		S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>		O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	S

Wifanus

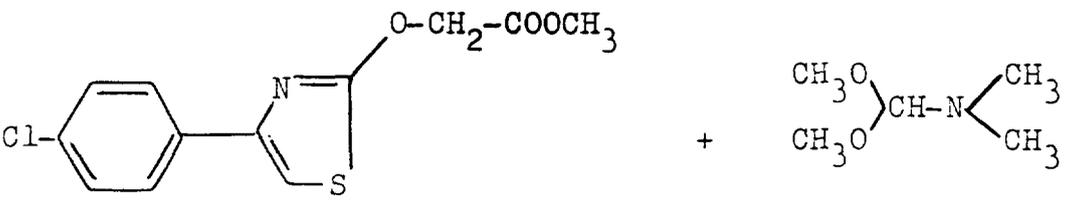
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	S
	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>
	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>

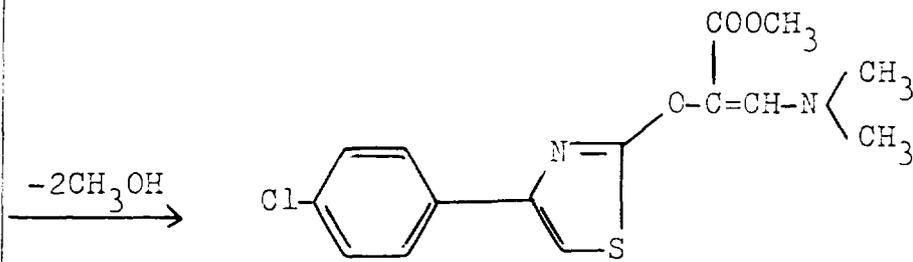
*W. J. ...*

- Se se utilizarem por exemplo 2-[N-4-(3,4-diclorofenil)-tiazol-2-il]-N-metilamino-3-hidroxi-acrilato de metilo e sulfato de dimetilo como substâncias de partida, a marcha da reação do processo (a) de acordo com a invenção é representada pela seguinte equação química:

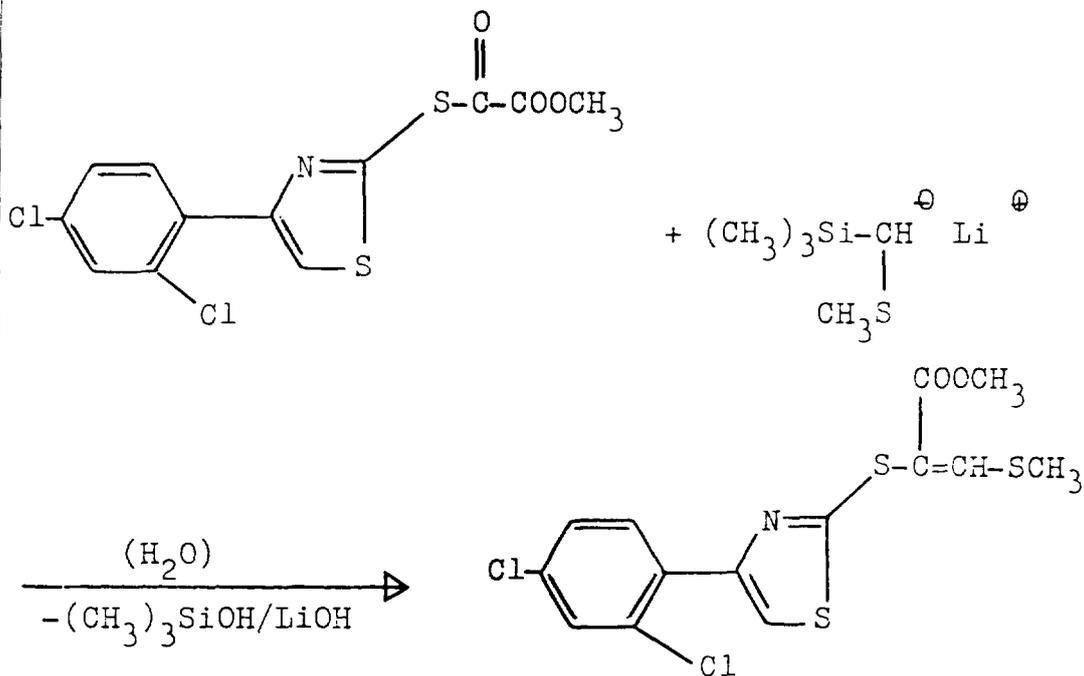


- Se se utilizarem por exemplo 2-[4-(4-clorofenil)-tiazol-2-il]-oxi-7-acetato de metilo e dimetilformamida-dimetilacetal como compostos de partida, a marcha da reação do processo (b) de acordo com a invenção pode ser traduzida pela seguinte equação química:





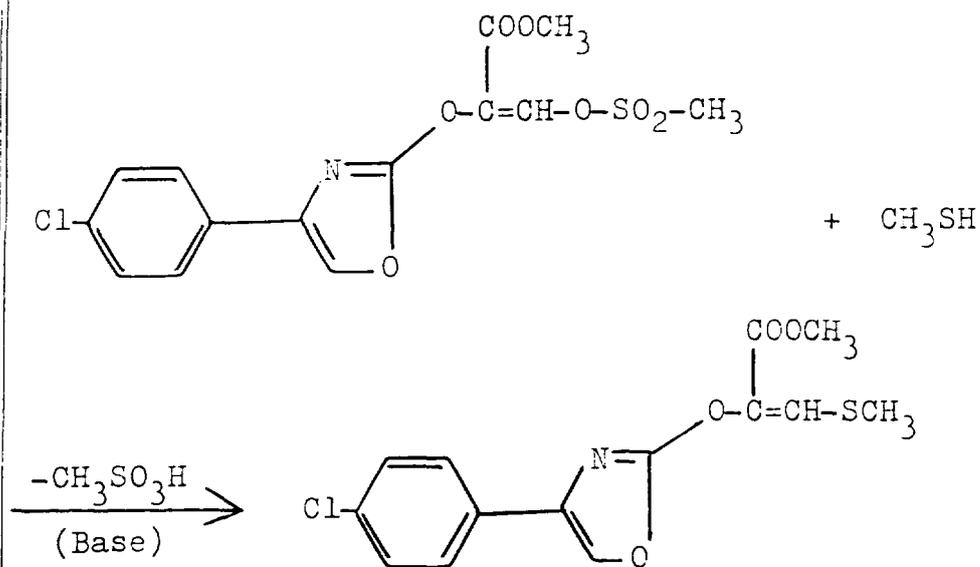
Utilizando-se como compostos de saída por exemplo 2-4-(2,4-diclorofenil)-tiazol-2-il-tio-2-oxo-acetato de metilo e (metiltio)-(trimetilsilil)-metileno-lítio pode-se representar a marcha da reacção do processo (c) de acordo com a invenção pela seguinte equação química:



No caso de se utilizarem como substâncias de partida por exemplo 2-4-(4-clorofenil)-oxazol-2-il-oxi-3-metilsulfoniloxi-acrilato de metilo e metil-mercaptano, a marcha da reacção do processo (d) de acordo com a invenção é traduzida pela seguinte equação química:

*Wiflans*

30



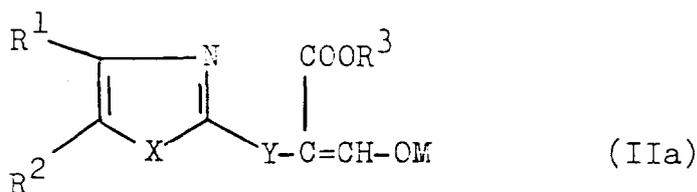
Os hidroxiacrilatos ou os seus sais de metais alcalinos, necessários como substâncias de partida para a realização do processo (a) de acordo com a invenção são genericamente definidos pela fórmula (II). Nesta fórmula (II)  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , X e Y representam de preferência os mesmos radicais que já foram indicados como preferidos para estes substituintes a propósito da descrição das substâncias de fórmula (I) de acordo com a invenção.

M representa de preferência hidrogénio ou um catião sódio ou potássio.

Os hidroxiacrilatos de fórmula (II) são conhecidos em alguns casos (ver por exemplo EP 61 425).

Não são ainda conhecidos e constituem também um objectivo da presente invenção os compostos de fórmula (IIa)

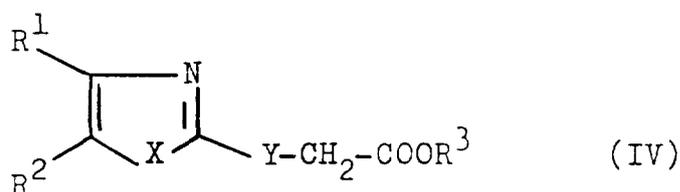
*Wifama*



na qual

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , X, Y e M têm os significados acima indicados, com exceção do composto 2-[4,5-bis(4-metoxifenil)-tiazol-2-il-tio]7-3-hidroxiacrilato de etilo.

Obtêm-se aqueles compostos fazendo-se reagir acetatos substituídos de fórmula (IV)



em que

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , X e Y têm os significados indicados acima, exce-  
tuando o composto 2-[4,5-bis(4-metoxifenil)-tiazol-2-il-tio]7-  
-acetato de etilo,  
com formiato de fórmula (X)



em que

$\text{R}^9$  representa alquilo, especialmente metilo ou etilo,  
eventualmente na presença de um diluente como por exemplo di-

metilformamida, e eventualmente na presença de um agente auxiliar da reação básico, como por exemplo hidreto de sódio, a temperaturas compreendidas entre  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $+50^{\circ}\text{C}$ .

Os formiatos de fórmula (X) são compostos genericamente conhecidos da química orgânica.

Os agentes de alquilação também necessários como compostos de partida para a realização do processo (a) de acordo com a invenção são genericamente definidos pela fórmula (III). Nesta fórmula (III)  $R^5$  representa de preferência os radicais que já foram mencionados como preferidos para estes substituintes em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (I) de acordo com a invenção.

$E^1$  representa um grupo dissociável corrente para agentes de alquilação, de preferência um radical alquilo, alcoxi ou arilsulfoniloxi eventualmente substituídos, como por exemplo um radical metoxisulfoniloxi, um radical etoxisulfoniloxi ou um radical p-tolueno-sulfoniloxi, ou representa halogéneo, especialmente cloro, bromo ou iodo.

Os agentes de alquilação de fórmula (III) são compostos genericamente conhecidos da química orgânica.

Os acetatos substituídos necessários como compostos de saída para a realização do processo (b) de acordo com a invenção e para a síntese dos precursores de fórmula (II) são genericamente definidos pela fórmula (IV), Nesta fórmula (IV)  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X e Y representam de preferência os mesmos radicais que já foram referidos como preferidos para estes substituintes em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (I) de acordo com a invenção.

Os acetatos substituídos de fórmula (IV) ou são conhecidos ou são susceptíveis de obtenção por analogia com processos conhe-

*Wifama*

cidos (ver por exemplo J. Ind. Chem. Soc. 46, 441-443 [19637; FR 21 52 345; FR 21 46 161; Chem. Ber. 92, 1928 [19597; Arzneimittel-Forsch. 36, 1391-1393 [19867. GB 15 52 126; DE-OS 21 29 012 assim como os exemplos de preparação).

As formamidas e os seus derivados também necessários como compostos de partida para a realização do processo (b) de acordo com a invenção são genericamente definidos pelas fórmulas (Va) e (Vb). Nestas fórmulas (Va) e (Vb)  $R^{4-1}$  representa de preferência dialquilamino tendo em cada caso 1 a 6 átomos de carbono e especialmente 1 a 4 átomos de carbono nas partes alquilo individuais que podem ter cadeia linear ou ramificada.  $R^{4-1}$  representa muito preferivelmente dimetilamino ou dietilamino.

$R^7$  e  $R^8$  independentemente um do outro representam cada um de preferência alcoxi de cadeia linear ou ramificada com 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metoxi ou etoxi, ou um radical dialquilamino tendo em cada caso 1 a 6 átomos de carbono e especialmente 1 a 4 átomos de carbono em cada uma das partes alquilo individuais que podem ter cadeias lineares ou ramificadas.

As formamidas de fórmula (V) e os seus derivados de fórmula (Vb) são compostos genericamente conhecidos da química orgânica.

Os derivados de ácido oxálico necessários como substâncias de partida para a realização do processo (c) de acordo com a invenção são genericamente definidos pela fórmula (VI). Nesta fórmula (VI)  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  e X representam de preferência os radicais que já foram mencionados como preferidos para estes substituintes a propósito da descrição das substâncias de fórmula (I) de acordo com a invenção.

$Y^1$  representa de preferência enxofre ou um radical  $-N-$ ,  
 $\begin{matrix} \text{R}^6 \\ | \\ \text{R}^6 \end{matrix}$

*W. J. ...*

em que R<sup>6</sup> representa de preferência os radicais que já foram citados como preferidos para este substituinte em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (I) de acordo com a invenção.

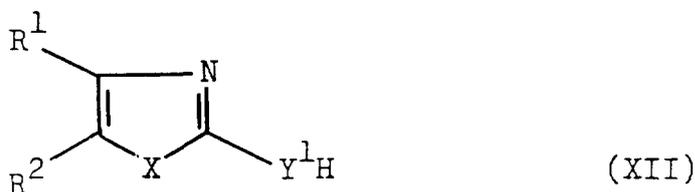
Os derivados de ácido oxálico de fórmula (VI) são conhecidos na grande maioria (ver por exemplo Arneimittel-Forsch. 36, 1391-1393 [19867; J. med. chem. 26, 1158-1163 [19837; DE-OS 28 28 091; EP 6368) ou podem ser obtidos por analogia com processos conhecidos (ver por exemplo Synthetic Communications 11, 943 [19817 ou Organic Reactions 26, 1 [19797), por exemplo fazendo-se reagir oxalatos de fórmula (XI)



em que

E<sup>3</sup> representa alcoxi ou halogéneo, especialmente metoxi, etoxi ou cloro e

R<sup>3</sup> tem o significado indicado acima, com heterociclos de fórmula (XII)



em que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X e Y<sup>1</sup> têm os significados acima indicados, eventualmente na presença de um diluente, como por exemplo diclorometano ou tetrahidrofurano, e eventualmente na presença de uma base como por exemplo n-butil-lítio, hidreto de só-

— dio, t-butilato de potássio, trietilamina ou piridina, a temperaturas compreendidas entre  $-80^{\circ}\text{C}$  e  $+80^{\circ}\text{C}$ .

Os oxalatos de fórmula (XI) são compostos genericamente conhecidos da química orgânica.

Os heterociclos de fórmula (XII) são igualmente genericamente conhecidos ou podem ser obtidos por analogia com processos gerais conhecidos (ver por exemplo Organic Reactions 6, 367 e seguintes, bem como os exemplos de preparação).

Os compostos organometálicos também necessários como substâncias de partida para a realização do processo (c) de acordo com a invenção são genericamente definidos pela fórmula (VII). Nesta fórmula (VII)  $R^5$  representa de preferência os radicais que já foram indicados como preferidos para este substituinte em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (I) de acordo com a invenção.

Os compostos organometálicos de fórmula (VII) são conhecidos (ver por exemplo J. Org. Chem. 33, 780 [1968]; J. Org. Chem. 37, 939 [1972]).

Os acrilatos substituídos necessários como compostos de saída para a realização do processo (d) de acordo com a invenção são genericamente definidos pela fórmula (VIII). Nesta fórmula (VIII)  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , e X representam de preferência os radicais que já foram indicados como preferidos para estes substituintes em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (I) de acordo com a invenção.

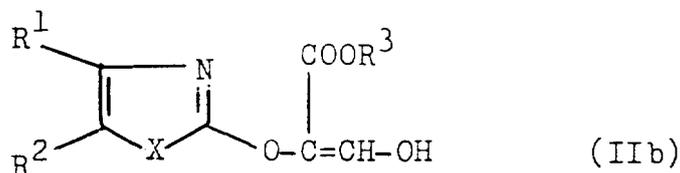
$E^2$  representa de preferência um radical aciloxi ou sulfoniloxi apropriado, especialmente um radical acetoxi, um radical metanossulfoniloxi ou um radical p-toluenossulfoniloxi.

— Os acrilatos substituídos de fórmula (VIII) não são ainda co-

*Wifama*

— conhecidos.

São todavia obtidos fazendo-se reagir hidroxiaacrilatos de fórmula (IIb)



em que

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{X}$  têm os significados indicados acima, com cloreto de ácido de fórmula (XIII)



em que

$\text{R}^{10}$  representa um radical acilo ou sulfonilo, especialmente um radical acetilo, metanossulfonilo ou p-toluenossulfonilo, eventualmente na presença de um diluente como por exemplo diclorometano, e eventualmente na presença de um agente de ligação de ácidos como por exemplo trietilamina ou piridina, a temperaturas compreendidas entre  $-20^\circ\text{C}$  e  $+120^\circ\text{C}$ .

Os cloretos de ácido de fórmula (XIII) são compostos genericamente conhecidos da química orgânica.

Os tiois, também necessários como substâncias de partida para a realização do processo (d) de acordo com a invenção são genericamente definidos pela fórmula (IX). Nesta fórmula (IX)  $\text{R}^5$  representa de preferência os radicais que já foram referidos como preferidos para estes substituintes em ligação com a descrição das substâncias de fórmula (I) de acordo com a invenção.

*W. J. ...*

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

Como diluentes para a realização do processo (a) de acordo com a invenção interessam dissolventes orgânicos inertes. A estes pertencem especialmente hidrocarbonetos alifáticos, alifáticos ou aromáticos, eventualmente halogenados, como por exemplo benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, clorofórmio ou tetracloreto de carbono, éteres como por exemplo o éter dietílico, dioxano, tetrahidrofurano, ou éteres etilenoglicol-dietílico ou dietílico, nitrilos como acetonitrilo ou propionitrilo, amidas tais como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona ou triamida do ácido hexametilfosfórico, ou sulfóxidos como sulfóxido de dimetilo.

O processo (a) de acordo com a invenção pode eventualmente ser realizado também num sistema de duas fases, como por exemplo água/tolueno ou água/diclorometano, eventualmente na presença de um catalisador de transferência de fase. Como exemplos destes catalisadores citam-se iodeto de tetrabutilamônio, brometo de tetrabutilamônio, brometo de tributilmetilfosfônio, cloreto de trimetilalquilamônio com 13 a 15 átomos de carbono no grupo alquilo, metilsulfato de dibenzil-dimetilamônio, cloreto de dimetilalquilbenzilamônio com 12 a 14 átomos de carbono no grupo alquilo, hidróxido de tetrabutilamônio, 15-coroa-5, 18-coroa-6, cloreto de trietilbenzilamônio, cloreto de trimetilbenzilamônio ou tris- $\sqrt{2}$ -(2-metoxietoxi)-etil-7-amina.

O processo (a) de acordo com a invenção é realizado de preferência na presença de um auxiliar de reação básico apropriado. Nesta qualidade interessam todas as bases orgânicas e inorgânicas correntemente utilizadas. De preferência utilizam-

*Wifama*

-se hidretos, hidróxidos, amidas, alcoólatos, carbonatos ou hidrogenocarbonatos de metais alcalinos, como por exemplo hidreto de sódio, amida de sódio, hidróxido de sódio, metilato de sódio, etilato de sódio, t-butilato de potássio, carbonato de sódio ou hidrogenocarbonato de sódio, ou também aminas terciárias como por exemplo trietilamina, N,N-dimetilanilina, piridina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) ou diazabicycloundeceno (DBU).

As temperaturas da reacção são na realização do processo (a) de acordo com a invenção e podem variar dentro de um grande intervalo. Em geral trabalha-se a temperaturas compreendidas entre  $-30^{\circ}\text{C}$  e  $+120^{\circ}\text{C}$ , de preferência a temperaturas entre  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $+60^{\circ}\text{C}$ .

Para a realização do processo (a) de acordo com a invenção utiliza-se por mole do 3-hidroxiacrilato ou do correspondente sal de metal alcalino de fórmula (II) em geral 1,0 até 10,0 moles e de preferência 1,0 até 5,0 moles do agente de alquilação de fórmula (III) e eventualmente 1,0 até 5,0 moles e preferivelmente 1,0 a 2,0 moles do agente auxiliar da reacção. A realização da reacção, o tratamento pós-reactivo e o isolamento dos produtos da reacção realizam-se de acordo com métodos gerais conhecidos (ver também os exemplos de preparação).

Como diluentes para a realização do processo (b) de acordo com a invenção interessam dissolventes orgânicos inertes. Pertencem a estes especialmente hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos, eventualmente halogenados, como por exemplo benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloroeto de carbono ou éteres, como por exemplo éter dietílico, dioxano, tetrahidrofurano ou os éteres etilenoglicol-dimetílico e dietílico.

- Todavia, é também possível realizar o processo (b) de acordo com a invenção sem a adição de um diluente.

As temperaturas da reacção na realização do processo (b) de acordo com a invenção podem oscilar dentro de amplos limites. Em geral trabalha-se a temperaturas situadas entre  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $+200^{\circ}\text{C}$ , preferivelmente a temperaturas entre  $0^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$ .

Para a realização do processo (b) de acordo com a invenção utiliza-se em geral por mole do acetato substituído de fórmula (IV) 1,0 até 30,0 moles e de preferência 1,0 até 15,0 moles da formamida de fórmula (Va) ou do correspondente derivado de fórmula (Vb). A realização da reacção, o tratamento pós-reactivo e o isolamento dos produtos da reacção realizam-se de acordo com métodos gerais correntes, (ver por exemplo também G. Mathieu; J. Weill-Raynal "Formation of C-C-Bonds", Vol. I; págs. 229-244; editora Thieme, Estugarda 1973).

Interessam como diluentes para a realização do processo (c) de acordo com a invenção dissolventes orgânicos inertes. Nesta categoria enquadram-se em especial hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos, como por exemplo benzina, benzeno, tolueno, xileno, éter de petróleo, hexano ou ciclohexano, ou também éteres, como éter dietílico, dioxano, tetrahidrofurano, ou os éteres etilegnoglicoldimetílico ou dietílico.

As temperaturas da reacção na realização do processo (c) de acordo com a invenção podem variar dentro de vasto intervalo. Em geral trabalha-se a temperaturas compreendidas entre  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $+100^{\circ}\text{C}$ , de preferência a temperaturas entre  $-80^{\circ}\text{C}$  e  $+50^{\circ}\text{C}$ .

Para a realização do processo (c) de acordo com a invenção utilizam-se em geral por mole do derivado de ácido oxálico de fórmula (VI) 1,0 a 1,5 moles e de preferência 1,0 a 1,2 moles do composto organometálico de fórmula (VII). A realização da

*W. J. ...*

reacção, o tratamento pós-reactivo e o isolamento dos produtos da reacção são realizados de acordo com processos genéricos conhecidos (ver por exemplo J. Org. Chem. 33, 780 [1968]; J. Org. Chem. 37; 939 [1972]).

Como diluentes para a realização do processo (d) de acordo com a invenção referem-se como preferíveis dissolventes orgânicos inertes. Enquadram-se nesta categoria em particular hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos, eventualmente também hidrocarbonetos halogenados, como por exemplo benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, clorofórmio ou tetracloreto de carbono, éteres como o éter dietílico, dioxano, tetrahidrofurano ou ainda os éteres etilenoglicoldimetílico ou dietílico, cetonas como por exemplo acetona ou butanona, nitrilos tais como acetonitrilo ou propionitrilo, amidas como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona ou triamida do ácido hexametilfosfórico, ésteres como acetato de etilo, ou sulfóxidos, tais como sulfóxido de dimetilo.

O processo (d) de acordo com a invenção é realizado de preferência na presença de um agente auxiliar da reacção apropriado. Interessam para este efeito todas as bases orgânicas e inorgânicas correntes. Pertencem a esta classe por exemplo hidróxidos de metais alcalinos tais como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, carbonatos de metais alcalinos tais como carbonato de sódio, carbonato de potássio ou hidrogenocarbonato de sódio, ou ainda aminas terciárias como por exemplo trietilamina, N,N-dimetilanilina, piridina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN) ou diazabicycloundeceno (DBU).

As temperaturas da reacção na realização do processo (d) de acordo com a invenção podem variar dentro de amplos limites.

- Em geral trabalha-se a temperaturas compreendidas entre  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $180^{\circ}\text{C}$ , de preferência a temperaturas entre  $0^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$ .

O processo de acordo com a invenção, consoante o ponto de ebulição dos reagentes utilizados, pode ser realizado por exemplo com utilização de tiois de fórmula (IX) de baixo ponto de ebulição, e eventualmente também sob pressão. Trabalha-se então de preferência a uma pressão compatível com o aquecimento à temperatura de reacção necessária nas condições da reacção.

Para a realização do processo (d) de acordo com a invenção introduz-se em geral por mole de acrilato substituído de fórmula (VIII) 1,0 a 20,0 moles e preferivelmente 1,0 até 5,0 moles de tiol de fórmula (IX) e eventualmente 1,0 até 5,0 moles de preferência 1,0 até 1,5 moles do agente auxiliar de reacção. A realização da reacção, o tratamento pós-reactivo e o isolamento dos produtos da reacção são realizados de acordo com métodos gerais correntes.

As substâncias activas de acordo com a invenção possuem uma forte acção microbicida e podem ser utilizadas na prática para o combate de organismos indesejáveis. As substâncias activas prestam-se para utilização como meios de protecção fitossanitárias, especialmente como fungicidas.

Os fungicidas são utilizados na protecção fitossanitária para o combate a plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomictos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos e deuteromicetos.

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

Espécies *Pythium*, como por exemplo *Pythium ultimum*;

- Espécies *Phytophthora*, como por exemplo *Phytophthora infes-*

tans;

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

Espécies Plasmopara, como por exemplo Plasmopara viticola;

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

Espécies Erysiphe, como por exemplo Erysiphe graminis;

Espécies Sphaerotheca, como por exemplo Sphaerotheca fuliginea;

Espécies Podosphaera, como por exemplo Podosphaera leucotricha;

Espécies Venturia, como por exemplo Venturia inaequalis;

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

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

Espécies Cochliobolus, como por exemplo Cochliobolus sativus;

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

Espécies Uromyces, como por exemplo Uromyces appendiculatus;

Espécies Puccinia, como por exemplo Puccinia recondita;

Espécies Tilletia, como por exemplo Tilletia caries;

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

Espécies Pellicularia, como por exemplo Pellicularia sasakii;

Espécies Pyricularia, como por exemplo Pyricularia oryzae;

Espécies Fusarium, como por exemplo Fusarium culmorum;

Espécies Botrytis, como por exemplo Botrytis cinerea;

Espécies Septoria, como por exemplo Septoria nodorum;

Espécies Leptosphaeria, como por exemplo Leptosphaeria nodorum;

Espécies Cercospora, como por exemplo Cercospora canescens;

Espécies Alternaria, como por exemplo Alternaria brassicae;

Espécies Pseudocercospora, como por exemplo Pseudocercospora herpotrichoides.

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

Neste caso as substâncias activas de acordo com a invenção são utilizadas com bastante êxito para o combate de doenças dos cereais, como por exemplo contra o bacilo do míldio verdadeiro dos cereais (*Erysiphe graminis*) ou para o combate de doenças do arroz como por exemplo contra o bacilo da doença de manchas do arroz (*Pyricularia oryzae*) ou para o combate de doenças em fruticultura e horticultura, como por exemplo contra o bacilo da crosta da maçã (*Venturia iaequalis*) ou contra o bacilo da podridão castanha do tomate (*Phytophthora infestans*) assim como contra espécies *Cercospora* no feijoeiro.

Além disso as substâncias activas de acordo com a invenção exibem também uma boa eficácia *in vitro*.

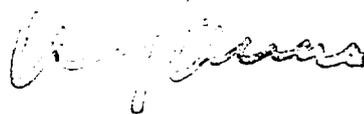
As substâncias activas, consoante as suas propriedades físicas e/ou químicas particulares, podem ser transformadas em formulações correntes, como por exemplo soluções, emulsões, suspensões, pós, espumas, pastas, granulados, aerossóis, encapsulação fina em polímeros e em massas para revestimentos de sementes, bem como em formulações ULV para nebulização em frio e em quente.

Estas formulações são preparadas de maneira conhecida, por exemplo por mistura das substâncias activas com diluentes, portanto dissolventes líquidos, gases liquefeitos sob pressão e/ou portadores sólidos, eventualmente através da utilização de agentes tensioactivos, portanto de emulsificantes e/ou dispersantes e/ou espumificantes. No caso da utilização de água como diluente, podem também ser usados como dissolventes auxiliares, por exemplo, dissolventes orgânicos. Como dissol-

*W. J. ...*

-ventes líquidos interessam essencialmente: hidrocarbonetos aromáticos, como xileno, tolueno, ou alquilnaftalinas, hidrocarbonetos aromáticos clorados ou alifáticos clorados, como clorobenzenos, cloroetileno ou cloreto de metileno, hidrocarbonetos alifáticos, como ciclohexano ou parafinas, como por exemplo fracções da destilação do petróleo, álcoois, como butanol ou glicol assim como os seus éteres e ésteres, cetonas, como acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona ou ciclohexanona, dissolventes fortemente polares, como dimetilformamida e dimetil-sulfóxido, assim como água. Por diluentes ou portadores gasosos liquefeitos entendem-se os líquidos que, à temperatura e pressão normais, são gasosos, por exemplo impulsores de aerossóis, como hidrocarbonetos halogenados assim como butano, propano, azoto e dióxido de carbono. Como portadores sólidos interessam: produtos minerais naturais moídos, como caulino, argilas, talco, cré, quartzo, atapulgite, montmorilonite ou terras de diatomáceas, e produtos minerais sintéticos moídos, como sílica, alumina e silicatos finamente dispersos. Como portadores sólidos para granulados: minerais naturais triturados e fraccionados, como calcite, mármore, pedra-pomes, sepiolite, dolomite, assim como granulados sintéticos de produtos moídos orgânicos ou inorgânicos, assim como granulados de materiais orgânicos como serradura de madeira, cascas de noz de côco, maçarocas de milho e hastes de tabaco. Como agentes emulsionantes e/ou espumificantes: emulsinoantes aniônicos e não iônicos, como ésteres de polioxietileno-ácido gordo, éteres polioxietileno-álcool gordo, por exemplo éter alquil-aril-poliglicólico, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo assim como hidrolisados de albumina. Como dispersantes: por exemplo lenhina, lexi-vias sulfíticas e metilcelulose.

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



— como cefalina e lecitina, e fosfolípidos sintéticos. Outros aditivos podem ser óleos minerais e vegetais.

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

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

As substâncias activas de acordo com a invenção podem existir nas formulações em mistura com outras substâncias activas, como fungicidas, insecticidas, acaricidas e herbicidas, assim como em mistura com fertilizantes e outros reguladores do crescimento.

As substâncias activas podem ser utilizadas tal qual, na forma das suas formulações ou de formas de aplicação preparadas a partir delas, como soluções, concentrados emulsionáveis, emulsões, espumas, suspensões, pós molháveis, pastas, pós solúveis, pós finos e granulados prontos a utilizar. A aplicação realiza-se de uma maneira convencional, por exemplo por vasamento, rega, pulverização, polvilhamento, aplicação de espumas, aplicação por pincel, etc. É ainda possível fazer aplicar as substâncias activas de acordo com o processo Ultra-Low-Volume (volume ultra baixo) ou injectar a composição ou a própria substância activa no solo. Também se podem tratar as sementes das plantas.

No tratamento de partes de plantas as concentrações de substância activa nas formas de aplicação podem variar dentro de um grande intervalo. Estão geralmente compreendidas entre 1 e 0,0001% em peso, de preferência entre 0,5 e 0,001 %.

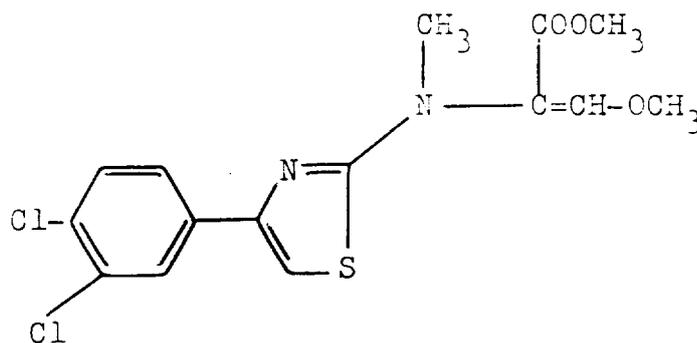
— No tratamento de sementes usam-se em geral quantidades de

— substância activa desde 0,001 a 50 g por cada kg de sementes, de preferência 0,01 a 10 g.

No tratamento do solo são convenientes concentrações de substâncias activas desde 0,000 01 até 0,1 % em peso, de preferência desde 0,000 1 até 0,02 %, no local da aplicação.

Exemplos de preparação

Exemplo 1



(processo a)

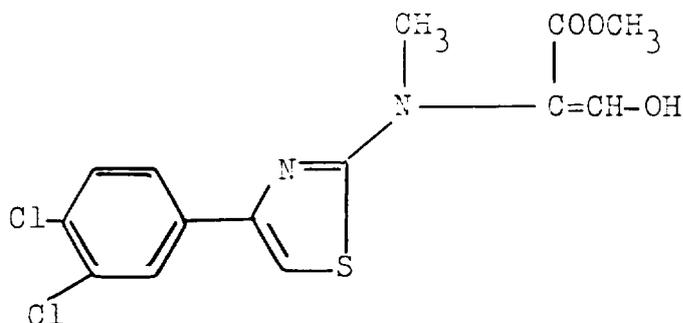
A 13 g (0,035 moles) de 2- $\{N$ -[4-(3,4-diclorofenil)-tiazol-2-  
-il]- $N$ -metilamino}-3-hidroxi-acrilato de metilo em 60 ml de dimetilformamida anidra adiciona-se primeiro 19,3 g (0,14 moles) de carbonato de potássio moído e em seguida, gota a gota e sob agitação, no decurso de 10 minutos, 4,63 g (0,037 moles) de sulfato de dimetilo em 10 ml de dimetilformamida anidra e agita-se depois 16 horas à temperatura ambiente. Para o tratamento pós-reactivo verte-se a mistura reactiva em 70 ml de solução aquosa saturada de hidrocarboneto de sódio, extrai-se três vezes utilizando de cada vez 100 ml de éter dietílico, lavam-se as fases em éter, depois de reunidas, com 80 ml de solução aquosa saturada de cloreto de sódio, seca-se com sulfato de sódio, concentra-se em vácuo e purifica-se o resíduo por cromatografia em sílica-gel (eluente: tolueno/n-propanol 10:1).

*Wilson*

— Obtêm-se 9,6 g (74 % do rendimento teórico) de 2-N-4-(3,4-diclorofenil)-tiazol-2-il7-N-metilamino7-3-metoxi-acrilato de metilo com o ponto de fusão 96°C-98°C.

Preparação do composto de partida

Exemplo II-1



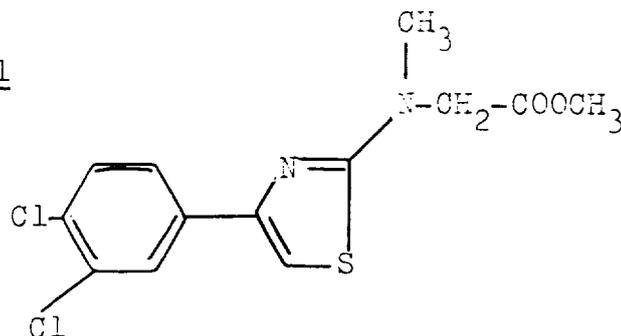
A uma suspensão de 2,1 g (0,07 moles) de hidreto de sódio (a 80 % em parafina) em 40 ml de dimetilformamida anidra adicionam-se a 5°C até 10°C, gota a gota, mediante agitação e arrefecimento por gelo, 11,6 g (0,035 moles) de 2-N-4-(3,4-diclorofenil)-tiazol-2-il7-N-metilamino}-acetato de metilo em 69,7 g (1,16 moles) de formiato de metilo anidro e depois do termo da adição agita-se 4 horas à temperatura ambiente. Para o tratamento pós-reactivo adiciona-se a mistura reactiva mediante agitação e arrefecimento por gelo, a 50 ml de solução aquosa saturada de carbonato de sódio, dilui-se com 50 ml de água, lava-se três vezes utilizando de cada vez 75 ml de éter dietílico, acidifica-se a fase aquosa com ácido clorídrico 5N até ao pH 5 e extrai-se 3 vezes utilizando de cada vez 100 ml de éter dietílico. As fases em éter depois de reunidas são secas com sulfato de sódio e concentradas em vácuo.

— Obtêm-se 13 g (100 % do rendimento teórico) de 2-N-4-(3,4-diclorofenil)-tiazol-2-il7-N-metilamino}-3-hidroxi-acrilato de metilo na forma de um óleo.

*W. J. Jones*

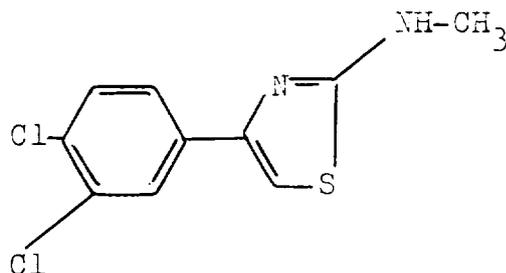
$^1\text{H-NMR}$  (DMSC/Tetrametilsilano):  $\delta = 12$  ppm (CH).

Exemplo IV-1



A uma suspensão de 27,6 g (0,195 moles) de carbonato de potássio moído e 50,5 g (0,195 moles) de 4-(3,4-diclorofenil)-2-metilaminotiazol em 350 ml de acetonitrilo anidro adicionam-se a 80°C gota a gota, mediante agitação, no decurso de 20 minutos, 33,7 g (0,22 moles) de bromoacetato de metilo e aquece-se em seguida durante 26 horas à temperatura de refluxo. Para o tratamento pós-reactivo a mistura reactiva depois de arrefecida é filtrada, o filtrado é concentrado em vácuo, o resíduo é tomado em diclorometano, é lavado várias vezes com água, é seco com sulfato de sódio, é concentrado em vácuo e o resíduo da concentração é cromatografado em sílica-gel (eluente: tolueno/propanol 10:1).

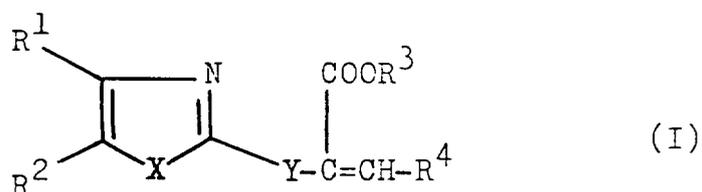
Obtêm-se 14,6 g (22 % do rendimento teórico) de 2-{N-[4-(3,4-diclorofenil)-tiazol-2-il]-N-metil-amino}-acetato de metilo com o ponto de fusão 88°C-89°C.

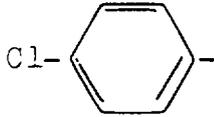
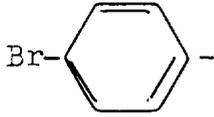
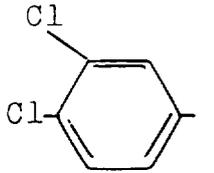
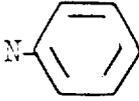
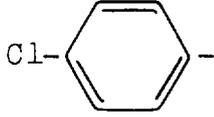
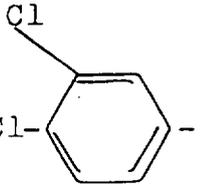
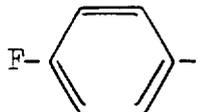
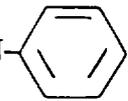
Exemplo XII-1

A uma solução aquecida a 60°C-80°C de 27,1 g (0,3 moles) de N-metil-tiourea em 300 ml de etanol adicionam-se ao longo de 25 minutos, e à temperatura ambiente, gota a gota, mediante agitação, 67,05 g (0,3 moles) de cloreto de 3,4-diclorofenacilo em 300 ml de etanol, aquece-se em seguida uma hora à temperatura de refluxo, deixa-se arrefecer lentamente até à temperatura ambiente, filtra-se para separação do sedimento cristalino e recristaliza-se este em etanol.

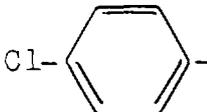
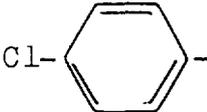
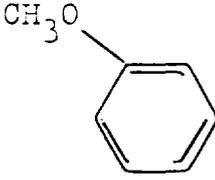
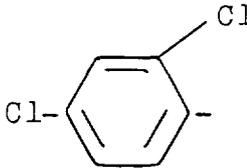
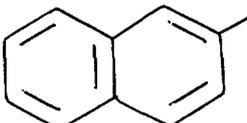
Obtêm-se 70,9 g (91 % do rendimento teórico) de 4-(3,4-diclorofenil)-2-metilaminotiazol com o ponto de fusão 220°C-221°C.

De forma correspondente e de acordo com as indicações gerais para a preparação, obtêm-se os seguintes acrilatos substituídos de fórmula geral (I):

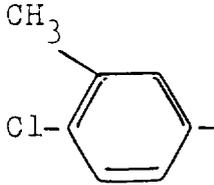
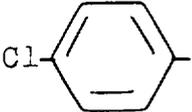
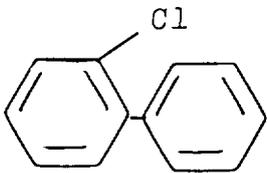
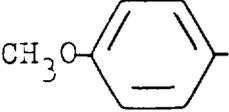
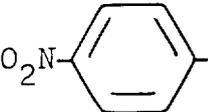
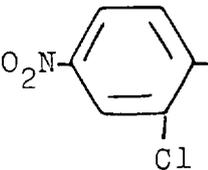
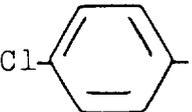


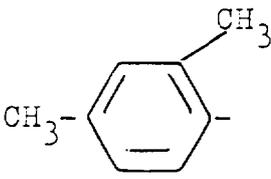
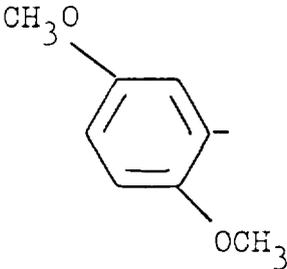
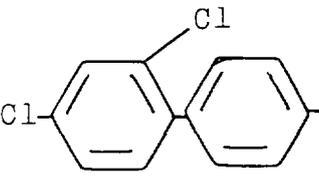
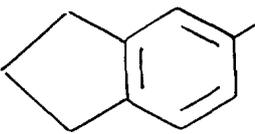
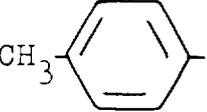
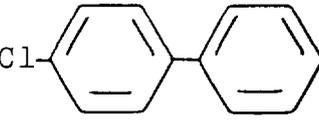
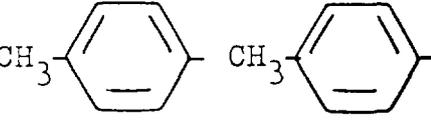
Ex. No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Propiedades físicas
2		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 104-105°C
3		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 108-109°C
4		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S		pf. 154°C
5		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>	pf. 87-88°C
6		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 3,28; 3,73; 3,92; 7,3- -7,8
7		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>22.5</sup> 1,5941
8		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 66-67°C
9		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S		pf. 68°C

*Vilanova*

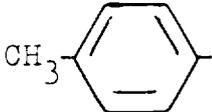
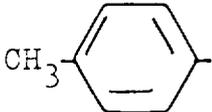
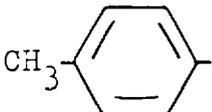
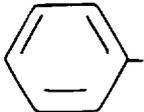
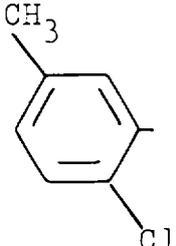
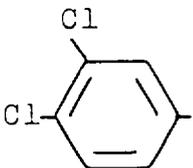
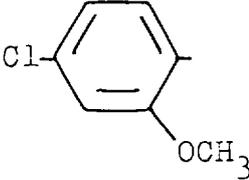
Ex. No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Propiedades físicas
10		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5915
11		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 81-82°C
12		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	S	pf. 89-90°C
13		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6065
14		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>	pf. 102°C
15		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6111
16		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6258
17		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>2</sub> - 	pf. 60-61°C

*Williams*

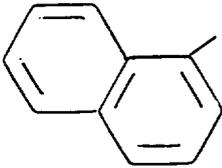
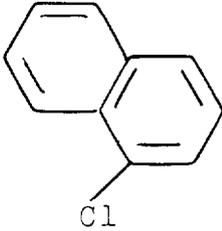
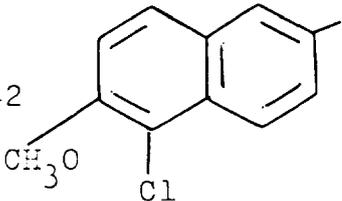
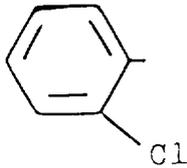
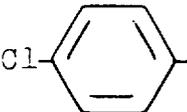
Ex. No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Propiedades físicas
18		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 123-124°C
19		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6043
20		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 138-139°C
21		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6178
22		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 100-101°C
23		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 118-119°C
24		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 128-129°C
25		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	O	pf. 114-115°C

Ex. No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Propiedades físicas
26		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5943
27		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5073
28		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 126-127 °C
29		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 95-96°C
30		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 115-116 °C
31		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 182- -183°C
32		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6059

*Vifama*

Ex. No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Propiedades físicas
33		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 67-69°C
34		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	S	pf. 89-90°C
35		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6109
36		CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5755
37		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	S	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6171
38		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	S	pf. 110-11°C
39		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 104-105°C

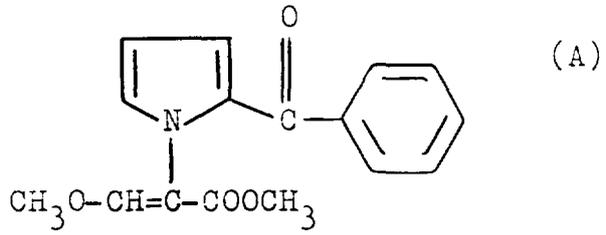
*Wifana*

Ex. No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y	Propriedades físicas
40		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,6073
41		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1,5982
42		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	S	N-CH <sub>3</sub>	pf. 154-155° C
43		H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 3,3(s); 3,73(s); 3,9(s);
44		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O	N-CH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR*): 1,2(t); 2,71(t); 2,20(c);

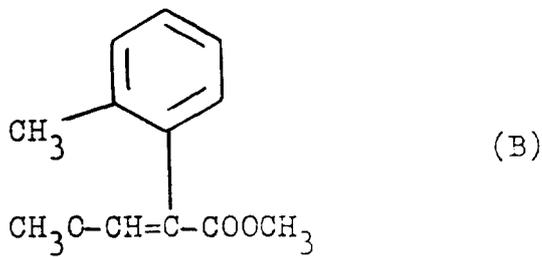
\*) Os espectros <sup>1</sup>H-NMR foram tomados em deuterochlorofórmio (CDCl<sub>3</sub>) ou sulfóxido de hexadeuterodimetilo (DMSO-d<sub>6</sub>) com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Estão indicados os desvios químicos como valores δ em ppm.

Exemplos de aplicação

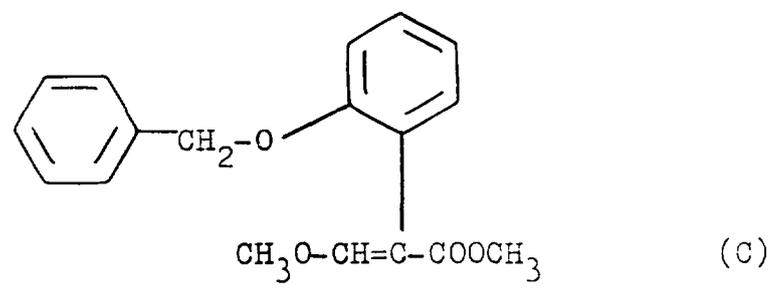
Nos exemplos de aplicação adiante os compostos abaixo indicados foram utilizados como substâncias de comparação:



3-metoxi-2-(2-benzoilpirrol-1-il)-acrilato de metilo  
(conhecido da especificação EP 206 523)



3-metoxi-2-(2-metilfenil)-acrilato de metilo  
(conhecido da especificação EP 178 816)



3-metoxi-2-(2-benziloxifenil)-acrilato de metilo  
(conhecido da especificação DE-OS 3 519 282).

Exemplo A

Ensaio sobre Venturia (maçã) / protectivo

Dissolvente: 4,7 partes em peso de acetona

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

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

Para o ensaio da eficácia protectiva regam-se plantas jovens com o preparado de substância activa até estarem bem molhadas. Após a secagem da calda de rega aplicada as plantas são inoculadas com uma suspensão aquosa de conídeos do bacilo da crosta da maçã (*Venturia inaequalis*) e permanecem 1 dia a 20°C e 100 % de humidade relativa numa estufa de incubação.

As plantas são colocadas numa estufa a 20°C e a uma humidade relativa do ar de cerca de 70 %.

Passados 12 dias após a inoculação realiza-se a avaliação.

Neste ensaio mostram por exemplo os compostos de acordo com os exemplos seguintes de preparação 1 uma nítida superioridade na sua eficácia em relação ao estado da técnica.



Exemplo B

Ensaio sobre Phytophthora (tomate) / protectivo

Dissolvente: 4,7 partes em peso de acetona

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

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

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

As plantas são depois colocadas em estufa de incubação a 20°C e com uma humidade relativa do ar de 100 %.

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

Neste ensaio mostram por exemplo os compostos dos seguintes exemplos de preparação 1 uma nítida superioridade na sua eficácia em relação ao estado da técnica.

Exemplo C

Ensaio sobre Pyricularia (arroz) / protectivo

Dissolvente: 12,5 partes em peso de acetona

Emulsificante: 0,3 partes em peso de éter alquil-aril-poli-glicólico

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

Para o ensaio da eficácia protectiva regam-se plantinhas de arroz com o preparado de substância activa até estarem bem molhadas. Após a secagem da calda de rega as plantas são inoculadas com uma suspensão aquosa de esporos de Pyricularia oryzae. Em seguida as plantas são colocadas em estufa a 100 % de humidade relativa e a 25°C.

Passados 4 dias sobre a inoculação realiza-se a avaliação do ataque da doença.

Neste ensaio mostram por exemplo os seguintes compostos dos seguintes exemplos de preparação 1 uma nítida superioridade na sua eficácia em relação ao estado da técnica.

Exemplo D

Ensaio sobre Erysiphe (cevada) / protectivo

Dissolvente: 100 partes em peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,25 partes em peso de éter alquil-aril-poli-glicólico

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

Para o ensaio da eficácia protectiva pulverizam-se plantinhas novas com o preparado da substância activa até estarem bem húmidas. Após a secagem do produto pulverizado as plantas são polvilhadas com esporos de Erysiphe graminis f. sp. tritici.

As plantas são colocadas numa estufa a uma temperatura de cerca de 20°C e a uma humidade relativa do ar de cerca de 80 %, para favorecer o desenvolvimento das pústulas do míldio.

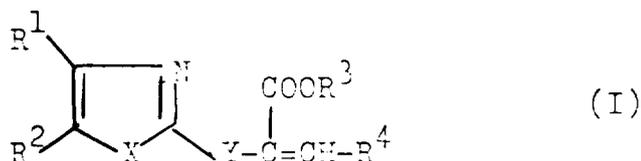
Passados 7 dias sobre a inoculação faz-se a avaliação.

Neste ensaio, por exemplo os compostos de acordo com o exemplo de preparação 1 ultrapassam nitidamente, na sua eficácia, os compostos conhecidos da técnica actual.

*Vifama*<sup>61</sup>

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação duma composição pesticida com base em acrilatos substituídos, caracterizado pelo facto de se misturarem acrilatos substituídos de fórmula geral (I)



na qual

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup>, cada um independentemente do outro, representam hidrogénio, alquilo, alcenilo, ou representam aralquilo, aralcenilo, arilo ou heteroarilo, cada um eventualmente substituído,

R<sup>3</sup> representa alquilo ou representa aralquilo eventualmente substituído,

R<sup>4</sup> representa dialquilamino ou um radical -R<sup>5</sup>,

X representa oxigénio ou enxofre e

Y representa oxigénio, enxofre ou um radical  $\begin{matrix} -N- \\ | \\ R^6 \end{matrix}$ ,

em que

R<sup>5</sup> representa alquilo ou aralquilo eventualmente substituído, e

R<sup>6</sup> representa hidrogénio, alquilo, alcenoilo, ou representa aralquilo ou arilo cada um eventualmente substituído, e

Z representa oxigénio ou enxofre,

os seus isómeros e misturas de isómeros,

nomeadamente, acrilatos substituídos de fórmula I na qual

$R^1$  e  $R^2$ , cada um independentemente do outro, representam hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 3 átomos de carbono, alcenilo de cadeia linear ou ramificada com 2 a 3 átomos de carbono, grupos aralquilo com 1 a 6 átomos de carbono no agrupamento alquilo que pode ter cadeia linear ou ramificada e cada um eventualmente monossubstituído ou polissubstituído no agrupamento arilo uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, aralcenilo com 2 a 6 átomos de carbono no agrupamento alcenilo que pode ter cadeia linear ou ramificada ou arilo com 6 a 10 átomos de carbono em cada uma do arilo sendo os substituintes do arilo em cada caso escolhidos do grupo formado por halogéneo, ciano, nitro, alquilo, alcoxi ou alquiltio tendo cada um cadeia linear ou ramificada e possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono, halogenoalquilo, halogenoalcoxi ou halogenoalquiltio tendo cada um cadeia linear ou ramificada e possuindo cada um 1 a 4 átomos de carbono e 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes, alcoxicarbonilo ou alcoximinoalquilo tendo cada um cadeia linear ou ramificada e possuindo cada um 1 a 3 átomos de carbono em cada um dos agrupamentos alquilo individuais, cicloalquilo com 3 a 7 átomos de carbono, alcanodiilo tendo 3 a 5 átomos de carbono e acoplado duas vezes os grupos arilo, aralquilo, ariloxi ou aralquiloxi tendo cada um 6 a 10 átomos de carbono no agrupamento arilo e eventualmente 1 a 4 átomos de carbono em cada um dos agrupamentos alquilo que podem ter cadeia linear ou ramificada, estando cada um eventualmente monossubstituído ou polissubstituído no agrupamento arilo por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre halogéneo, alquilo, alcoxi, alquiltio, halogenoalquilo, halogenoalcoxi ou halogenoalquiltio tendo respectivamente cada um 1 a 4 átomos de carbono e eventualmente 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes ou heteroarilalquilo ou heteroarilo tendo cada um 2 a 9 átomos de carbono e 1 a

4 heteroátomos iguais ou diferentes no agrupamento heteroarilo e eventualmente 1 a 4 átomos de carbono no agrupamento alquilo que pode ter cadeia linear ou ramificada sendo cada um eventualmente monossubstituído ou polissubstituído no agrupamento heteroarilo por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre halogéneo, alquilo, alcoxi, alquiltio, halogenoalquilo, halogenoalcoxi ou halogenoalquilo tendo cada um 1 a 4 átomos de carbono e eventualmente 1 a 9 átomos de halogéneo iguais ou diferentes; além disso, representam um radical heteroarilo com 2 a 9 átomos de carbono e 1 a 4 heteroátomos iguais ou diferentes eventualmente monossubstituído ou polissubstituído por substituintes iguais ou diferentes, interessando como substituintes os substituintes de arilo anteriormente mencionados;

$R^3$  representa alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono ou aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono no agrupamento alquilo que pode ter cadeia linear ou ramificada, e 6 a 10 átomos de carbono no agrupamento arilo, eventualmente monossubstituído ou polissubstituído no agrupamento arilo por substituintes iguais ou diferentes, interessando como substituintes do arilo os mesmos já referidos para  $R^1$  e  $R^2$ ;

$R^4$  representa dialquilamino tendo 1 a 6 átomos de carbono em cada um dos agrupamentos alquilo individuais, ou um radical  $-Z-R^5$ ,

X representa oxigénio ou enxofre e

Y representa oxigénio, enxofre ou um radical  $-N-$ ,  
 $\begin{matrix} | \\ R^6 \end{matrix}$

em que

$R^5$  representa alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono ou aralquilo com 1 a 4 átomos de carbono no agrupamento alquilo que pode ter cadeia linear ou ramificada, com 6 a 10 átomos de carbono no agrupamento

arilo, eventualmente monossubstituído ou polissubstituído no agrupamento arilo por substituintes iguais ou diferentes, interessando como substituintes de arilo os já indicados para  $R^1$  e  $R^2$ ,

$R^6$  representa hidrogénio, alquilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono, alcanóilo de cadeia linear ou ramificada com 1 a 6 átomos de carbono no grupo alquilo, ou aralquilo com 1 a 6 átomos de carbono no agrupamento alquilo que pode ter cadeia linear ou ramificada, ou arilo tendo em cada caso 6 a 10 átomos de carbono em cada um dos agrupamentos arilo, sendo cada um dos grupos eventualmente monossubstituído ou polissubstituído no agrupamento arilo uma ou mais vezes por substituintes iguais ou diferentes, citando-se como substituintes do grupo arilo respectivamente os já mencionados anteriormente para  $R^1$  e  $R^2$ , e

$E$  representa oxigénio ou enxofre, preferivelmente, acrilatos substituídos da fórmula (I)

na qual

$R^1$  e  $R^2$ , cada um independentemente do outro representam, hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, alilo, n-butenilo, isobutenilo ou representam benzilo, feniletilo, feniletenilo, fenilo, naftilo, piridilo, tienilo ou furilo, sendo um destes grupos eventualmente monossubstituído, dissubstituído ou trissubstituído no grupo arilo ou no grupo de heteroarilo por substituintes iguais ou diferentes, escolhidos em cada caso de entre flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, metiltio, trifluormetilo, trifluormetoxi, difluormetoxi, trifluormetiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metoximinometilo, etoximinometilo, metoximinoetilo, etoximinoetilo,

65  
Wifama

ciclopentilo, ciclohexilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butano-diilo ou sendo os grupos fenilo, benzilo, fenoxi ou benziloxi, cada um eventualmente monossubstituído, dissubstituído ou trissubstituído no grupo fenilo por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, trifluorometilo, difluormetoxi, trifluormetoxi e/ou trifluormetiltio,

$R^3$  representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo ou t-butilo, ou representa benzilo eventualmente monossubstituído, dissubstituído ou trissubstituído por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre os substituintes já enumerados para  $R^1$  e  $R^2$ ,

$R^4$  representa dialquilamino tendo 1 a 4 átomos de carbono em cada um dos agrupamentos alquilo individuais ou representa um radical  $-Z-R^5$ ,

X representa oxigénio ou enxofre e

Y representa oxigénio, enxofre ou um radical  $-N-$ ,  
 $R^6$

em que

$R^5$  representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo ou t-butilo, ou representa benzilo eventualmente monossubstituído, dissubstituído ou trissubstituído por substituintes iguais ou diferentes, escolhidos de entre os substituintes já enumerados para  $R^1$  e  $R^2$ ;

$R^6$  representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, acetilo, propionilo, n-butirilo, isobutirilo ou representa benzilo ou fenilo, cada um eventualmente monossubstituído, dissubstituído ou trissubstituído por substituintes iguais ou diferentes, escolhidos de entre os já indicados para  $R^1$  e  $R^2$ ;

e

*Wifana*

Z representa oxigénio ou enxofre, especialmente, acrilatos substituídos da fórmula (I) na qual

$R^1$  e  $R^2$ , cada um independentemente do outro representam, hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ou fenilo ou naftilo cada um eventualmente monossubstituído, disubstituído ou trissubstituído por substituintes iguais ou diferentes, escolhidos em cada caso de entre flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, metiltio, trifluormetilo, trifluormetoxi, difluormetoxi, trifluormetiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metoximinometilo, etoximinometilo, metoximinoetilo, etoximinoetilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, ou os grupos fenilo, fenoxi, benzilo ou benziloxi, cada um eventualmente monossubstituído ou disubstituído por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre flúor, cloro, bromo, metilo e/ou etilo.

$R^3$  representa metilo, etilo ou benzilo,

$R^4$  representa dimetilamino, dietilamino ou radical  $-R^5$ ,

X representa oxigénio ou enxofre e

Y representa oxigénio, enxofre ou um radical  $-N-\overset{16}{R}$

em que

$R^5$  representa metilo, etilo, n-propilo ou isopropilo ou benzilo,

$R^6$  representa hidrogénio, metilo, etilo, acetilo, propionilo, ou representa benzilo ou fenilo cada um eventualmente monossubstituído ou disubstituído por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre flúor, cloro, bromo, metilo, etilo e/ou trifluormetilo, e

Z representa oxigénio ou enxofre, ou muito especialmente acrilatos substituídos da fórmula (I) na qual

11.67

$R^1$  representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ou representa fenilo eventualmente monossustituído ou dissustituído por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, etilo, metoxi, etoxi, metiltio, trifluormetilo, trifluormetoxi, trifluormetiltio, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, metoximinometilo, metoximinoetilo, ciclopentilo, 1,3-propanodiilo, ou os grupos fenilo, fenoxi, benzilo ou benziloxi, eventualmente monossustituídos ou dissustituídos por substituintes iguais ou diferentes escolhidos de entre flúor, cloro, bromo ou metilo.

$R^2$  representa hidrogénio, metilo, etilo, n-propilo ou isopropilo,

$R^3$  representa metilo ou etilo,

$R^4$  representa metoxi, etoxi, metiltio ou dimetilamino,

X representa oxigénio ou enxofre e

Y representa um radical N-metilo, com diluentes e/ou agentes tensioactivos.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se empregarem, de preferência, entre cerca de 0,5 e cerca de 90 partes em peso de substância activa para cerca de 99,5 a cerca de 10 partes em peso de substâncias auxiliares.

3ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de se empregarem as seguintes substâncias auxiliares:

como dissolventes, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos clorados, hidrocarbonetos alifáticos clorados, hidrocarbonetos alifáticos, álcoois e seus ésteres e éteres, cetonas, dissolventes fortemente polares e água;

como diluentes ou portadores gasosos liquefeitos, agentes de arrastamento de aerossóis;

como substâncias veiculares sólidas, produtos minerais naturais e sintéticos pulverizados e produtos minerais e orgânicos naturais e sintéticos granulados;

como agentes emulsionantes e/ou espumificantes, agentes emulsionantes não ionogênicos e aniônicos;

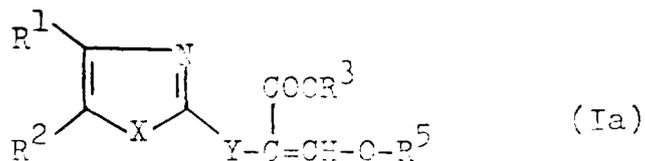
como agentes dispersantes, lixivias de lignina-sulfito e metil-celulose;

como agentes adesivos, carboximetil-celulose, polímeros naturais e sintéticos sob a forma de pó, de grânulos ou de látex, ou fosfolípidos naturais, e ainda óleos minerais e vegetais.

4ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pelo facto de poderem empregar corantes, agentes nutritivos e oligoelementos.

5ª. - Processo para a preparação de acrilatos substituídos com efeito pesticida para aplicação na preparação das composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de

(a) para se obterem acrilatos substituídos de fórmula (Ia)

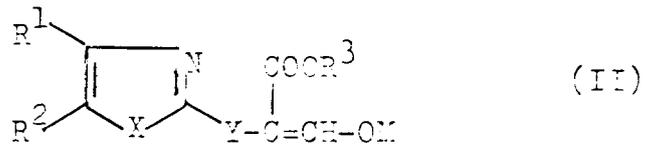


em que

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$ , X e Y têm os significados indicados acima, se fazer reagir um hidroxiacrilato ou um do seu sal deriva-

*W. J. ...*

do de metal alcalino de fórmula (II)



em que

M representa hidrogénio ou um catião de metal alcalino e  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , X e Y têm os significados acima indicados, com um agente de alquilação de fórmula (III)

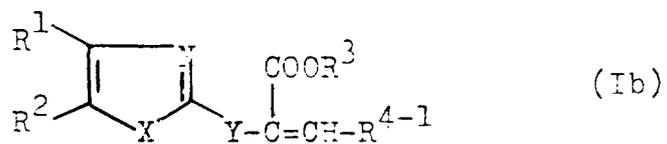


em que

$\text{E}^1$  representa um grupo dissociável electrófilo e  $\text{R}^5$  tem os significados indicados acima,

eventualmente na presença de um diluente e eventualmente na presença de um agente auxiliar da reacção, ou

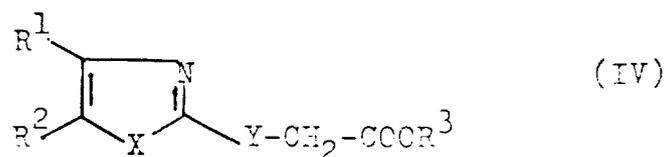
b) para se obterem acrilatos substituídos de fórmula (Ib)



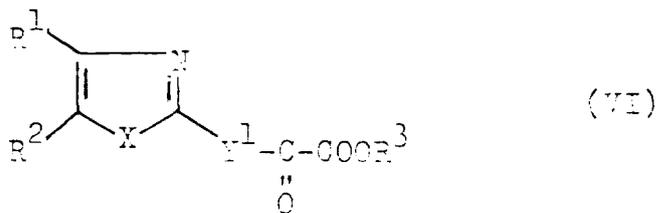
em que

$\text{R}^{4-1}$  representa dialquilamino e

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , X e Y têm os significados indicados acima, se fazer reagir um acetato substituído de fórmula (IV)

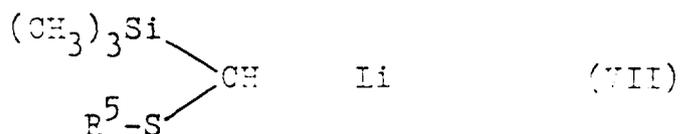






em que

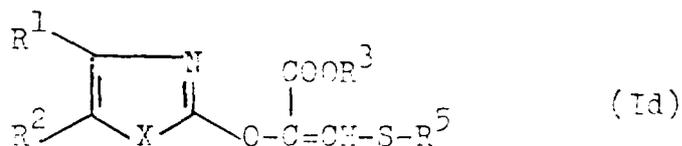
$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{X}$  e  $\text{Y}^1$  têm os significados indicados acima, com um composto organometálico de fórmula (VII)



em que

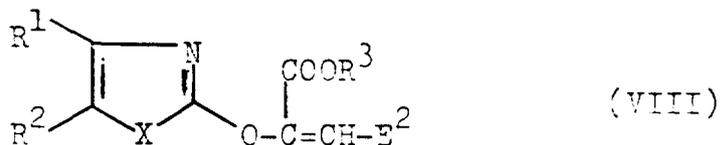
$\text{R}^5$  tem os significados indicados acima, eventualmente na presença de um diluente; ou

d) para se obterem acrilatos substituídos de fórmula (Id)



em que

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^5$  e  $\text{X}$  têm os significados acima indicados, fazer-se reagir um acrilato substituído de fórmula (VIII)



em que

$\text{E}^2$  representa um grupo dissociável electrófilo e

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{X}$  têm os significados indicados acima, com um tiol de fórmula (IX)

*Vifama*

R<sup>5</sup> - SH

(IX)

em que

R<sup>5</sup> tem o significado acima indicado,

eventualmente na presença de um diluente e eventualmente na presença de um agente auxiliar da reacção.

6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 5, variante de processo a), caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção a uma temperatura compreendida entre -30 e +120°C, de preferência, entre -20 e +60°C.

7ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo a), e 6, caracterizado pelo facto de, como dissolventes, se empregarem benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclo-hexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter dietílico, dioxano, tetra-hidrofurano, éter etilenglicoldimetílico, éter etilenglicoldietílico, acetonitrilo, propionitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilformamida, N-metilpirrolidona, triamida do ácido hexametilfosfórico ou sulfóxido de dimetilo.

8ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo a), 6 e 7, caracterizado pelo facto de, como bases, se empregarem hidreto de sódio, amida de sódio, hidróxido de sódio, metilato de sódio, etilato de sódio, t-butilato de potássio, carbonato de sódio, hidrogenocarbonato de sódio, trietilamina, N,N-dimetilanilina, piridina, N,N-dimetilamino piridina, diazabicyclooctano, diazabicyclononeno ou diazabicycloundeceno.

9ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo a) e 6 a 8, caracterizado pelo facto

*V. A. A.*

de, como catalisadores de transferência de fase, se empregarem iodeto de tetrabutílamônio, brometo de tetrabutílamônio, brometo de tributil-metil-fosfônio, cloreto de trimetil-alquilo em C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-amônio, hidróxido de tetrabutílamônio 15-coroa-5, 13-coroa-6, cloreto de trietilbenzilamônio, cloreto de trimetilbenzilamônio ou tris- $\sqrt{2}$ -(2-metoxietoxi)-etil-7-amina.

10ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo a), e 6 a 9, caracterizado pelo facto de por 1 mole de éster de ácido 3-hidroxiacrilico ou de um correspondente sal de metal alcalino de fórmula (II), se empregarem em geral 1,0 a 10,0 moles, de preferência, 1,0 a 5,0 moles de agente de alquilação de fórmula (III) e eventualmente 1,0 a 5,0, de preferência, 1,0 a 2,0 moles da base usada como agente auxiliar da reacção.

11ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo b), caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção a uma temperatura compreendida entre -20 e +200°C, de preferência, entre 0 e 150°C.

12ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo b), e 11, caracterizado pelo facto de, como dissolventes, se empregarem benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclo-hexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter dietílico, dioxano, tetra-hidrofurano, éter etileno-glicoldietílico ou éter etileno-glicoldietílico.

13ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo a), 11 e 12, caracterizado pelo facto de, por 1 mole de acetato substituído de fórmula (IV), se empregarem 1,0 a 30,0 moles e, de preferência, 1,0 a 15,0

*Handwritten signature*

moles de formamida de fórmula (Va) ou do correspondente derivado de fórmula (Vb).

14ª. - Processo de acordo com a reivindicação 5, variante de processo c), caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção a uma temperatura compreendida entre  $-100$  e  $+100^{\circ}\text{C}$ , de preferência, entre  $-80$  e  $+50^{\circ}\text{C}$ .

15ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo a), e 11, caracterizado pelo facto de, como dissolventes, se empregarem benzina, benzeno, tolueno, xileno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, éter dietílico, dioxano, tetrahidrofurano, éter etilenoglicoldimetílico ou éter etilenoglicoldietílico.

16ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo c), 14 e 15, caracterizado pelo facto de, por 1 mole de derivado de ácido oxálico de fórmula (VI), se empregarem em geral 1,0 a 1,5 moles e, de preferência, 1,0 a 1,2 moles de composto organometálico de fórmula (VII).

17ª. - Processo de acordo com a reivindicação 5, variante de processo d), caracterizado pelo facto de se efectuar a reacção a uma temperatura compreendida entre  $-20$  e  $+130^{\circ}\text{C}$ , de preferência, entre  $0$  e  $150^{\circ}\text{C}$ .

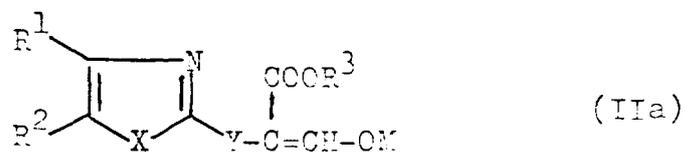
18ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo d), e 17, caracterizado pelo facto de, como dissolventes, se empregarem benzina, benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter dietílico, dioxano, tetra-hidrofurano, éter etilenoglicoldimetílico, éter etilenoglicoldietílico, acetona, bitanona, acetonitrilo, propionitrilo, dimetilformamida,

dimetilacetamida, N-metilformamida, N-metilpirrolidona, triamida do ácido hexametilfosfórico, acetato de etilo ou sulfóxido de dimetilo.

19ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo d), 17 e 18, caracterizado pelo facto de, como bases, se empregarem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, hidrogenocarbonato de sódio, trietilamina, N,N-dimetilani-  
lina, piridina, N,N-dimetilaminopiridina, diazabicyclo-  
octano, diazabicyclononeno ou diazabicycloundeceno.

20ª. - Processo de acordo com as reivindicações 5, variante de processo d) e 17 a 19, caracterizado pelo facto de, por 1 mole de acrilato substituído de fórmula (VIII), se empregarem 1,0 a 20,0 moles ou preferivelmente 1,0 a 5,0 moles de tiol de fórmula (IX) e eventualmente 1,0 a 5,0 moles ou preferivelmente 1,0 a 1,5 moles da base usada como agente auxiliar da reacção.

21ª. - Processo para a preparação de hidroxiacrila-  
tos de fórmula (IIa)



utilizados como compostos de partida para a preparação dos compostos de fórmula (I),

em que

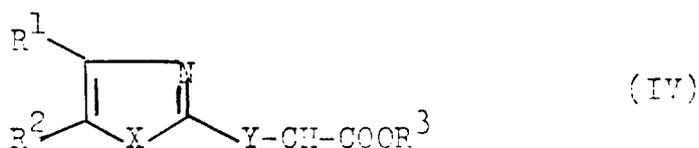
R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup>, cada um independentemente um do outro, representam hidrogénio, alquilo, alcenilo, ou representam os grupos aralquilo, aralcenilo, arilo ou heteroarilo, cada um eventualmente substituído,

*Wilson*

$R^3$  representa alquilo, ou representa aralquilo eventualmente substituído e

M representa hidrogénio ou um catião de metal alcalino, com excepção do composto 2- $\sqrt{4,5}$ -bis(4-metoxifenil)-tiazol-2-iltio $\sqrt{7}$ -3-hidroxiacrilato de etilo,

caracterizado pelo facto de se fazer reagir acetato substituído de fórmula (IV)



em que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X e Y têm os significados indicados acima, com um formiato de fórmula (X)

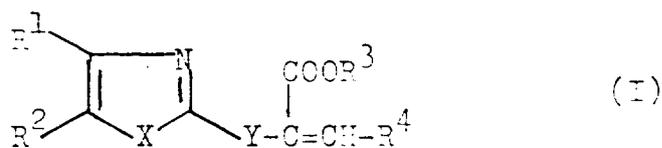


em que

$R^9$  representa alquilo,

eventualmente em presença de um diluente e eventualmente em presença de um agente auxiliar da reacção básica, a temperaturas compreendidas entre  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $+50^{\circ}\text{C}$ .

22ª. - Processo para a preparação de acrilatos substituídos de fórmula (VIII), utilizados como compostos de partida para a preparação dos compostos de fórmula (I),



em que

$E^2$  representa um grupo dissociável electrófilo,

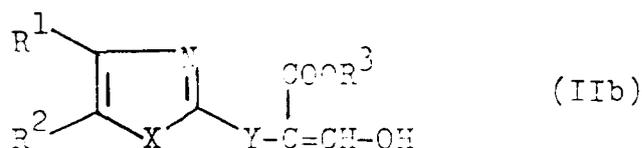
*Handwritten signature*

$R^1$  e  $R^2$  independentemente um do outro representar cada um hidrogénio, alquilo, alcenilo, ou representar os grupos aralquilo, aralcenilo, arilo ou heteroarilo, cada um eventualmente substituído,

$R^3$  representa alquilo, ou representa aralquilo eventualmente substituído e

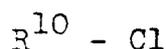
X representa oxigénio ou enxofre,

caracterizado pelo facto de se fazer reagir um hidroxiaacrilato de fórmula (IIb)



em que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , Y e X têm os significados acima indicados, com um cloreto de ácido de fórmula (VIII)



em que

$R^{10}$  representa um radical acilo ou sulfonilo, eventualmente em presença de um diluente e eventualmente na presença de um agente de ligação de ácidos, a temperaturas compreendidas entre  $-20^{\circ}C$  e  $+120^{\circ}C$ .

23ª. - Processo para combater pragas, nomeadamente, fungos através da actuação sobre as pragas ou o seu habitat de uma composição pesticida, nomeadamente fungicida, caracterizado pelo facto de o combate ser efectuado com uma composição pesticida, nomeadamente fungicida que contém uma substância activa de fórmula (I), preparada de acordo com a reivindicação 5, empregada em quantidades ou concentrações compreendidas de preferência

<sup>78</sup>  
*Américo da Silva Carvalho*

a) entre cerca de 0,001 e de 0,5 por cento em peso, no caso de tratamento de partes de plantas;

b) entre cerca de 0,01 e de 50 gramas por quilograma de sementes tratadas, no caso de tratamento de sementes;

c) entre cerca de 0,0001 e de 0,02 por cento em peso, no caso do tratamento do terreno, em mistura com diluentes e/ou agentes tensio-activos.

Lisboa, 24 de Fevereiro de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

*Américo da Silva Carvalho*

**Américo da Silva Carvalho**  
Agente Oficial de Propriedade Industrial  
R. Castilho, 201-3. E-1000 LISBOA  
Telefs. 65 13 39 - 65 46 13