



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 89509 B

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

C07D237/28 A C07D215/42 B
C07D409/12 B C07D401/12 B
C07D215/22 B C07D215/18 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

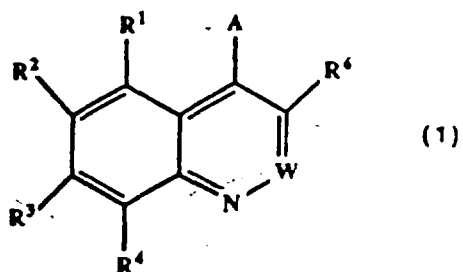
| | |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (22) <i>Data de depósito:</i> 1989.01.24 | (73) <i>Titular(es):</i> ELI LILLY AND COMPANY LILLY CORPORATE CENTER, 307 EAST MCCARTY STREET INDIANAPOLIS, INDIANA 46285 US |
| (30) <i>Prioridade:</i> | |
| (43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.10.04 | (72) <i>Inventor(es):</i> BARRY ALLEN DREIKORN US GLEN PHIL JOURDAN US ROBERT GEORGE SUHR US |
| (45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 10/93 1993.10.08 | (74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT |

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE QUINOLINAS E CINOLINAS SUBSTITUÍDAS COM ACTIVIDADE FUNGICIDA, INSECTICIDA E MITICIDA

(57) *Resumo:*

MEMORIA DESCRITIVAResumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de compostos de fórmula (1):



=====

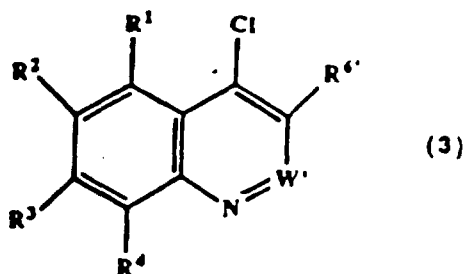
ELI LILLY AND COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE QUINOLINAS E CINOLINAS SUBSTITUIDAS COM ACTIVIDADE FUNGICIDA, INSECTICIDA E MITICIDA"

em que R^1 a R^4 são independentemente H, halo, (C_1-C_4) alquilo, (C_3-C_4) alquilo ramificado, halo- (C_1-C_4) alquilo (C_1-C_4) alcoxi, NO_2 , ou NH_2 , em que pelo menos dois de R^1 a R^4 são H; ou um de R^2 a R^4 é $-NR^7-Y-Ar$ ou $O-Y-Ar$ e os restantes R^1 a R^4 são H; W é N, ou CR^5 ; R^5 é H, CH_3 , Cl, $O-Y-Ar$, ou $-NR^7-Y-Ar$; R^6 é H, CH_3 , Cl ou Br; A é $-O-Alq$ ou $-X-Y-Ar$; Alq é uma cadeia hidrocarboneto C_2-C_{18} saturada ou insaturada, linear ou ramificada, opcionalmente substituída; X é O, NR^7 , ou CR^8R^9 , desde que se um de R^2 a R^5 for NR^7-Y-Ar ou $O-Y-Ar$, então $X-Y-Ar$ é um grupo idêntico; R^7 é H, (C_1-C_4) alquilo, ou acetilo; R^8 e R^9 são independentemente H, (C_1-C_4) alquilo, (C_1-C_4) acilo, halo, ou OH, ou R^8 e R^9 combinam-se para formar um anel carbocíclico saturado ou insaturado compreendendo três a sete átomos de carbono; Y é uma cadeia alquileno com 2 a 8 átomos de carbono de comprimento, incluindo opcionalmente um grupo O, S, SO, SO_2 , ou NR^7 ou um anel carbocíclico saturado ou insaturado compreendendo três a sete átomos de carbono, ou substituído com (C_1-C_3) alquilo, (C_2-C_4) alquenilo, fenilo, (C_3-C_8) cicloalquilo, hidroxil, halo, ou (C_1-C_4) acilo; e Ar é, por exemplo, 1,3-benzodioxolilo ou fluorenilo; ou de um sal de adição de ácidos de um composto de fórmula (1); ou um N-óxido de um composto de fórmula (1) quando W é CR^5 .

Estes compostos são úteis como fungicidas, insecticidas e mitocidas.

O processo para a preparação dos referidos compostos consiste, por exemplo, em se condensar um composto de fórmula (3)



em que $R^{6'}$ é H ou CH_3 , e W' é N ou $CR^{5'}$, onde $R^{5'}$ é H, Cl, ou CH_3 , com um álcool da fórmula (4a) ou (4b):

HO-Y-Ar (4a)

HO-Alq (4b)



Âmbito do invento

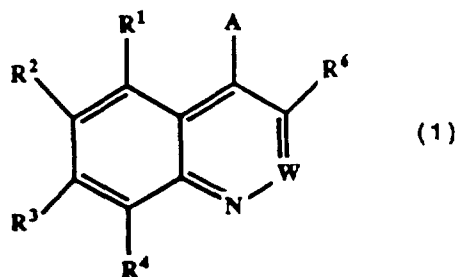
Este invento fornece novos compostos que têm excelente actividade fungicida para as plantas.. Alguns dos compostos também demonstraram actividade insecticidal e miticidal. O invento também fornece composições e produtos de combinação que contêm um composto do invento como ingrediente activo. O invento também fornece métodos fungicidas, miticidas e insecticidas.

Há uma necessidade urgente de novos fungicidas, por causa de novos alvos patogenes desenvolverem rapidamente resistência aos pesticidas normalmente usados. A falha generalizada dos fungicidas azol N-substituido para controlar o mildio da cevada foi observada em 1983, e tem sido atribuida ao desenvolvimento de resistência. Pelo menos 50 espécies de fungos desenvolveram resistência aos fungicidas benzimidazol. O campo de aplicação dos fungicidas DMI (inibidor de demetilação), nos quais se confia agora amplamente para proteger as colheitas, diminuiu desde que foi introduzido nos anos 70. Mesmo os fungicidas recentes, como as acilaminas, que apresentavam inicialmente excelente control no terreno do pulrão retardado da batata e do mildio macio da videira, tornaram-se menos eficazes por causa da sua ampla resistência. Análogamente, os insectos e os bichinhos estão a desenvolver resistência aos miticidas e insecticidas de uso corrente. A resistência aos insecticidas nos artrópodes está espalhada, como pelo menos 400 espécies resistentes a um ou mais insecticidas. O desenvolvimento de resistência a alguns dos insecticidas mais antigos, tal como DDI, os carbamatos, e os organofosfatos, é bem conhecido. Mas desenvolveu-se resistência mesmo a alguns dos novos insecticidas piretróides e insecticidas. Existe portanto uma necessidade de novos fungicidas, insecticidas, e miticidas.

~~_____~~

Sumário do invento

Este invento fornece compostos de fórmula (1):



em que

R^1 a R^4 são independentemente
 H, halo, (C_1-C_4) alquil, (C_3-C_4) alquil
 ramificado, halo (C_1-C_4) alquil, (C_1-C_4) -
 alcoxi, NO_2 , ou NH_2 , pelo menos dois de
 R^1 a R^4 sendo H,
 ou um de R^2 a R^4 é $-NR^7-Y-Ar$ ou $D-Y-Ar$
 e o resto de R^1 a R^4 são H;

W é N, ou CR^5 ;

R^5 é H, CH_3 , Cl, $O-Y-Ar$, ou $-NR^7-Y-Ar$;

R^6 é H, CH_3 , Cl ou Br;

A é $-O-Alq$ ou $-X-Y-Ar$;

Alq é uma cadeia hidrocarboneto C_2-C_{18}
 saturada ou insaturada, de cadeia linear ou ramificada, op-
 cionalmente substituída com halo, halo (C_1-C_4) alcoxi, (C_3-C_8) ci-
 cloalquil, hidroxil, ou acetil;

X é O, NR^7 , ou CR^8R^9 , desde que se um de
 R^2 a R^5 seja NR^7-Y-Ar ou $O-Y-Ar$, então $X-Y-Ar$ é um grupo idên-
 tico;

R^7 é H, (C_1-C_4) alquil, ou acetil;

R^8 e R^9 são independentemente H, (C_1-C_4) -
 alquil, (C_1-C_4) acil, halo, ou OH, ou R^8 e R^9 combinam-se para
 formar um anel carbocíclico saturado ou insaturado compreen-

dendo três a sete átomos de carbono;

Y é uma cadeia alquileno com 2 a 8 átomos de carbono de comprimento, incluindo opcionalmente um O, S, SO, SO₂, ou grupo NR⁷ ou um anel carbocíclico saturado ou insaturado compreendendo três a sete átomos de carbono, ou substituído com (C₁-C₃)alquil, (C₂-C₄)alquenil, fenil, (C₃-C₈)-cicloalquil, hidroxil, halo, ou (C₁-C₄)acil; e

Ar é

1,3-benzodioxolil

fluorenil,

piridil,

imidazolil,

indolil,

tienil, opcionalmente substituído com

CH₃ ou Cl,

tiazolil,

ciclopentil,

1-metilciclopentil,

ciclohexenil (hexahidrofenil),

ciclohexil (tetrahidrofenil),

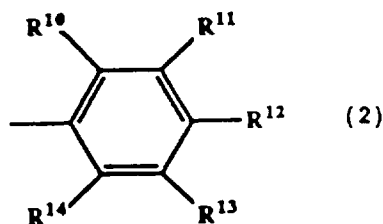
naftil,

dihidronaftil,

tetrahidronaftil,

decahidronaftil, ou

um grupo de fórmula (2):



onde

R^{10} a R^{14} são independentemente H, halo, I, (C_1-C_{10}) alquil, (C_3-C_6) alquil ramificado, halo (C_1-C_4) alquil, (C_1-C_4) alcoxi, halo (C_1-C_4) alcoxi, fenoxi, fenoxi substituído, feniltio, feniltio substituído, fenil, fenil substituído, NO_2 , NH_2 , acetoxi, OH, CN, ou $SiR^{15}R^{16}R^{17}$, $OSiR^{15}$, R^{16} , R^{17} , onde R^{15} , R^{16} , e R^{17} são independentemente (C_1-C_4) alquil ou (C_3-C_4) alquil ramificado, desde que a menos que cada um de R^{10} a R^{14} seja F, CH_3 , ou H, então pelo menos dois de R^{10} a R^{14} são H;

ou um sal ácido de adição de um composto de fórmula (1)

ou um N-óxido de um composto de fórmula (1) quando W é CR^5

desde que sejam excluídos os compostos seguintes:

1) N-4-(4-clorofenil)butil7-7-cloro-4-quinolinamina;

2) N-(2-feniletil)-4-quinolinamina.

A condição final exclui compostos que são conhecidos per se ou que possam ser considerados análogos aos compostos conhecidos.

As combinações fungicidas do invento compreendem pelo menos 1% em peso de um composto de fórmula (1), ou N-4-(4-clorofenil)butil7-7-cloro-4-quinolina-amina ou N-(2-feniletil)-4-quinolinamina, em combinação com um segundo composto fungicida.

As composições fungicidas do invento compreendem uma quantidade inibidora de doença e fitologicamente aceitável de um composto de fórmula (1), ou N-4-(4-clorofenil)butil7-7-cloro-4-quinolinamina, ou N-(2-feniletil)-4-quinolinamina, em combinação com um suporte fitologicamente acei-

tável.

O método fungicida do invento compreende a aplicação ao local de um patogene da planta de uma quantidade inibidora da doença e fitológicamente aceitável de um composto de fórmula (1), ou N-4-(4-clorofenil)butil-7-clo-ro-4-quinolinamina, ou N-(2-feniletil)-4-quinolinamina.

As composições insecticidas ou miticidas do invento compreendem pelo menos 1% em peso de um composto de fórmula (1) em combinação com um segundo insecticida ou miticida.

As composições insecticidas ou miticida do invento compreendem uma quantidade inactivadora do insecto ou bichinho de um composto de fórmula (1) em combinação com um suporte fitológicamente aceitável.

Os métodos e miticidas do invento compreendem a aplicação ao local do insecto ou bichinho, de uma quantidade inactivadora de um composto de fórmula (1), ou de uma combinação acima descrita.

Descrição Detalhada do Invento

Ao longo deste documento, todas as temperaturas são dadas em graus Celsius, e todas as percentagens são percentagens em peso a menos que afirmado de outro modo.

Os termos "(C₁-C₃) alquil", "(C₁-C₄) alquil", e "(C₁-C₁₀) alquil", quando usados sózinhos, referem-se a radicais alquil de cadeia linear.

Os termos "(C₃-C₄) alquil ramificados", e "(C₃-C₆) alquil ramificados" referem-se a todos os isómeros alquil contendo o número designado de átomos de carbono, ex-



luindo os isómeros de cadeia linear.

O termo "(C₁-C₄) alcoxi" refere-se a grupos alcoxi de cadeia linear ou ramificada.

O termo "halo" usado sózinho ou em combinação com outros termos refere-se a F, Cl, ou Br;

O termo "halo (C₁-C₄) alquil" refere-se a um grupo (C₁-C₄) alquil, de cadeia linear ou ramificada, substituindo com um ou mais grupos halo.

O termo "fenil substituído" usado sózinho ou em combinação com outros termos, como em "feniltio substituído" ou "fenilsulfonil substituído", refere-se a fenil substituído com até três grupos seleccionados entre halo, I, (C₁-C₁₀) alquil, (C₃-C₆) alquil ramificado, halo (C₁-C₄) alquil, hidroxí (C₁-C₄) alquil, (C₁-C₄) alcoxi, halo (C₁-C₄) alcoxi, fenoxi, fenil, NO₂, OH, CN, (C₁-C₄) alcanoiloxi, ou benziloxi,

O termo "fenoxi substituído" refere-se a fenoxi substituído com até três grupos seleccionados entre halo, I, (C₁-C₄) alquil, (C₃-C₆) alquil ramificado, halo (C₁-C₄) alquil, hidroxí (C₁-C₄) alquil, (C₁-C₄) alcoxi, halo (C₁-C₄) alcoxi, fenoxi, fenil, NO₂, OH, CN, (C₁-C₄) alcanoiloxi, ou benziloxi,

O termo "hidrocarboneto de cadeia insaturada" refere-se a uma cadeia hidrocarboneto contendo um ou dois locais de insaturação.

O termo "HPLC" refere-se a cromatografia líquida de alta resolução.



Compostos

Embora todos os compostos do invento sejam fungicidas úteis, certas classes são preferidas por razões de maior eficácia ou facilidade de síntese, viz:

1. compostos de fórmula (1) onde W é CR^5 (i.e., quinolinas substituídas);
2. compostos da classe preferida (1) onde R^5 é H;
3. compostos da fórmula (1) onde R^6 é H;
4. compostos de fórmula (1) onde pelo menos três de R^1 a R^4 são H;
5. compostos da classe preferida (4), onde R^4 é F (i.e., 8-fluoroquinolinas);
6. compostos da classe preferida (4) onde R^3 é F (i.e., 7-fluoroquinolinas);
7. compostos da classe preferida (4) onde R^3 é Cl (i.e., 7-cloroquinolinas);
8. compostos da classe preferida (4) onde R^2 é F (i.e., 6-fluoroquinolinas);
9. compostos de fórmula (1) onde Y é uma cadeia alquilenos com 2 a 4 átomos de carbono de comprimento;
10. compostos da classe preferida (9) onde Y é $-(CH_2)_2-$;
11. compostos de fórmula (1) onde Ar é naftil;



12. compostos de fórmula (1) onde Ar é tienil;

13. compostos de fórmula (1) onde Ar é tiazolil;

14. compostos de fórmula (1) onde Ar é ciclohexenil;

15. compostos de fórmula (1) onde Ar é um grupo fenil substituído de fórmula (2);

16. compostos da classe preferida (15) onde pelo menos três de R^{10} a R^{14} são H;

17. compostos da classe preferida (15) onde quatro de R^{10} a R^{14} são H;

18. compostos da classe preferida (17) em que um de R^{10} a R^{14} é Cl;

19. compostos da classe preferida (18) em que R^{12} é Cl;

20. compostos da classe preferida (17) em que um de R^{10} a R^{14} é CF_3 ;

21. compostos da classe preferida (17) em que um de R^{10} a R^{14} é (C_1-C_4) alquil;

22. compostos da classe preferida (21) em que um de R^{10} a R^{14} é metil;

23. compostos da classe preferida (22) em que R^{12} é metil;

24. compostos da classe preferida (17) em que um de R^{10} a R^{14} é (C_3-C_6) alquil ramificado;



25. compostos da classe preferida (24)
em que R^{12} é t-butil;

26. compostos da classe preferida (24)
em que R^{12} é i-propil;

27. compostos da classe preferida (17)
em que um de R^{10} a R^{14} é fenil ou fenil substituído;

28. compostos da classe preferida (27)
em que R^{12} é fenil;

29. compostos da classe preferida (17)
em que um de R^{10} a R^{14} é fenoxi ou fenoxi substituído;

30. compostos da classe preferida (29)
em que R^{12} é fenoxi.

Compostos que apresentam excelente atividade particularmente contra mildio macio, incluem:

8-fluoro-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina;

8-fluoro-N- $\bar{\bar{2}}$ -(4-fenil-2-tiazolil)etil $\bar{\bar{7}}$ -4-quinolinamina;

8-fluoro-N- $\bar{\bar{2}}$ - $\bar{\bar{2}}$ -(trifluorometil)fenil $\bar{\bar{7}}$ etil $\bar{\bar{7}}$ -4-quinolinamina;

N- $\bar{\bar{2}}$ -(4-clorofenil)etil $\bar{\bar{7}}$ -6-metil-4-quinolinamina;

8-cloro-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina;

8-fluoro-N- $\bar{\bar{2}}$ -(4-fenil-2-tiazolil)etil $\bar{\bar{7}}$ -4-quinolinamina;

8-fluoro-N- $\bar{\bar{2}}$ -(2-naftil)etil $\bar{\bar{7}}$ -4-quinolinamina;

8-fluoro-N- $\bar{\bar{2}}$ - $\bar{\bar{3}}$ -trifluorometil)fenil $\bar{\bar{7}}$ -etil $\bar{\bar{7}}$ -4-quinolinamina;



- 7-cloro-N-2-(1-ciclohexenil)etil7-4-quinolinamina;
- N-2-4-(1-metiletil)fenil7etil7-8-fluoro-4-quinolinamina;
- 8-fluoro-N-2-(2-tienil)etil7-4-quinolinamina;
- 4-2-(3-clorofenil)etoxi7-8-fluoroquinolina;
- 8-fluoro-4-2-(3-trifluorometil)fenil)-etoxi7-quinolina;
- 4-2-(4-metilfenil)etoxi7quinolina;
- 8-fluoro-4-2-(4-metilfenil)etoxi7quinolina; e
- 4-2-4-(t-butil)fenil7etoxi7quinolina;

Os compostos que exibem excelente atividade particularmente contra a ferrugem do arroz incluem:

- N-2-(4-clorofenil)etil7-N-(8-fluoro-4-quinolinil)-acetamida;
- N-2-4-(i-propil)-fenil7etil7-8-fluoro-4-quinolinamina;
- 8-fluoro-N-(2-feniletil)-4-quinolinamina;
- N-2-4-t-butil)fenil7etil7-8-fluoro-4-quinolinamina;
- 8-fluoro-N-2-(1,1'-bifenil)-4-il-etoxi7quinolina;
- 8-fluoro-4-2-(3-trifluorometil)fenil)-etoxi7-quinolina;
- 8-fluoro-4-2-(2-naftil)etoxi7quinolina;
- 8-fluoro-4-2-(4-metilfenil)etoxi7quinolina; e
- 8-fluoro-4-3-(4-t-butil)fenil)propil7-quinolina;

Os compostos que exibem excelente atividade particularmente contra um amplo espectro de patogenes



das plantas incluem:

- 8-fluoro-N-2-(3-fenoxifenil)etil7-4-quinolinamina;
- N-2-4-(i-propil)fenil7etil7-8-fluoro-4-quinolinamina;
- N-2-(1,1'-bifenil)-3-ilet7-8-fluoro-4-quinolinamina;
- N-2-(2,4-diclorofenil)etil7-8-fluoro-4-quinolinamina;
- 8-fluoro-4-3-(4-(t-butil)fenil)propil7-quinolina;
- 8-fluoro-4-3-(4-(i-propil)fenil)propil7-quinolina;
- 8-fluoro-4-2-(2-(trifluorometil)fenil)-etoxi7quinolina;
- 4-2-(4-clorofenil)etoxi7-8-fluoroquinolina;
- 4-2-(4-metilfenil)etoxi7quinolina;
- 8-fluoro-4-2-(4-metilfenil)etoxi7quinolina;
- 8-fluoro-4-(2-feniletoxi)quinolina;
- 8-fluoro-4-2-(3-metilfenil)etoxi7quinolina;
- 8-fluoro-4-2-(2-fluorofenil)etoxi7-quinolina;
- 8-fluoro-4-2-(2-metoxifenil)etoxi7-quinolina; e
- 8-fluoro-4-2-(4-(i-propil)fenil)etoxi7-quinolina;

Os compostos que apresentam particularmente excelente actividade como mitocidas incluem:

- 8-fluoro-N-2-(4-iodofenil)etil7-4-quinolina;
- N-2-(4-bromofenil)etil7-8-fluoro-4-qui-

nolinamina;

N-2-(4-clorofenil)etil-8-fluoro-4-

-quinolinamina;

N-2-(4-clorofenil)etil-7-N-etil-8-fluo-

ro-4-quinolinamina;

N-3-(1,1'-bifenil)-4-ilpropil-7-8-fluo-

ro-4-quinolinamina;

8-fluoro-N-2-(4-fenoxifenil)etil-7-4-

-quinolinamina;

N-2-4-(t-butil)fenil)etil-7-8-fluo-

ro-4-quinolinamina;

N-2-4-(i-propil)fenil)etil-7-8-fluo-

ro-4-quinolinamina;

N-2-(4-clorofenil)etil-7-6-fluoro-4-

-quinolinamina;

8-fluoro-N-2-(1,1'-bifenil)-4-il-eto-

xi-7quinolina;

4-2-(3-clorofenil)etoxi-7-8-fluoroqui-

nolina;

4-2-4-(t-butil)fenil)etoxi-7-8-fluo-

roquinolina;

8-fluoro-4-2-(4-(i-propil)fenil)etoxi-7-

quinolina;

8-fluoro-4-2-(3-trifluorometil)fenil)-

etoxi-7quinolina;

8-fluoro-4-2-(4-metoxifenil)etoxi-7-

quinolina;

8-fluoro-4-2-(3-fenoxifenil)etoxi-7-

quinolina;

8-fluoro-4-2-(2-naftil)etoxi-7quinolina;

8-fluoro-4-2-(1,1'-bifenil)-2-il-etoxi-7-

quinolina;

7-cloro-4-2-(1,1'-bifenil)-4-il-etoxi-7-

quinolina;

7-cloro-4-2-(4-t-butil)fenil)etoxi-7-

quinolina;

4-2-(4-(t-butil)fenil)etoxi-7-7-fluoro-

~~_____~~

quinolina;

4-2-(1,1'-bifenil)-4-iletoxi7-7-fluo-

roquinolina;

8-fluoro-4-(3-fenilpropil)quinolina;

8-fluoro-4-3-(4-metilfenil)propil7qui-

nolina; e

8-fluoro-4-3-3-(trifluorometil)fe-

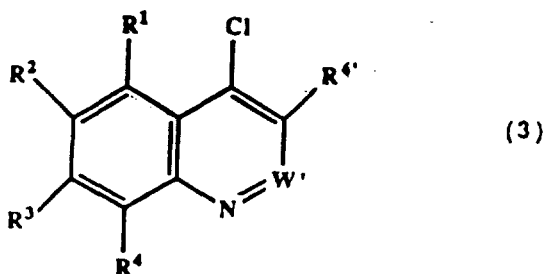
nil7propil7quinolina.

Sintese

Os compostos deste invento são feitos usando processos quimicos bem conhecidos. Os materiais de partida necessários estão comercialmente disponiveis, ou eles são prontamente usados processos padrão.

Sintese de compostos em que A é O-Y-Ar ou -O-Alq

os compostos de fórmula (1) em que A é -O-Y-Ar ou O-Alq foram fabricados por condensação de um composto de fórmula (3):



onde R¹ a R⁴ são como previamente definidos, R⁶ é H ou CH₃, e W' é N ou CR⁵, onde R⁵ é H, Cl ou CH₃, com um alcool de fórmula (4a ou 4b):



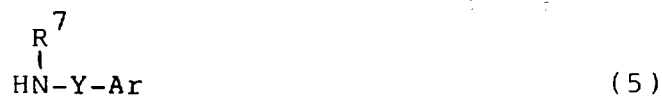
onde

Y, Ar e Alq são como previamente definidos.

A reacção é preferivelmente efectuada na presença de uma base forte, tal como hidreto, num solvente orgânico inerte, tal como DMF, a uma temperatura na gama de 0 a 25°C.

Síntese de compostos em que A é NR⁷-Y-Ar

Os compostos de fórmula (1) em que A é NR⁷-Y-Ar foram preparados por condensação de um composto de fórmula (3) com uma amina de fórmula (5)



onde

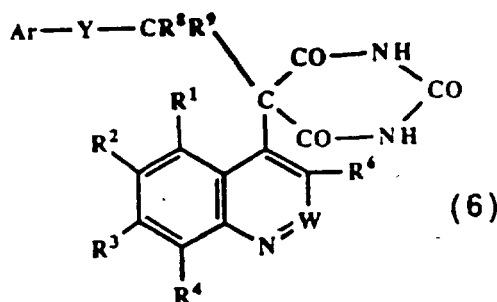
R⁷ é H ou (C₁-C₄) alquil; e Y e Ar são como previamente definidos.

O cloreto de fórmula (3) é deixado reagir com uma amina apropriada, preferivelmente a temperatura elevada (100-180°C), e preferivelmente na presença de um receptor ácido, tal como trietilamina. A reacção pode ser efectuada em limpo, ou num solvente orgânico inerte.

Os compostos onde R⁷ é acetil foram preparados por reacção de aminas de fórmula (1) onde R⁷ é H, com um agente acilante, tal como cloreto de acetil ou anidrido acético. Em casos onde o material de partida de fórmula (3) é um em que W' é CCl, obtemos uma mistura de produtos, os quais são separáveis usando HPLC.

Síntese de compostos em que A é CR^8R^9-Y-Ar

Os compostos de fórmula (1) em que A é CR^8R^9-Y-Ar podem ser fabricados usando o processo descrito em J. Heterocyclic Chemistry, Vol.14, p. 1081-1083 (1977) by A. Scoville and F.X. Smith. Este processo implica a preparação de um ácido 5-substituído-5-(4-quinolil)barbitúrico de fórmula (6)



o qual é a seguir hidrolizado e descarboxilado por dissolução do intermediário numa solução de hidróxido de sódio e água, refluxando, e a seguir tornando a solução levemente acidica com ácido clorídrico e refluxando de novo.

Derivativos

Os compostos de fórmula (1) em que R^6 é Cl são preparados por halogenação de um composto de fórmula (1) em que R^6 é H com $POCl_3/PCl_5$.

Os compostos de fórmula (1) em que R^6 é Br são preparados por reacção de um composto de fórmula (1) onde R^6 é H com Br_2 em ácido acético.

N-óxidos dos compostos de fórmula (1) são preparados por reacções do composto de fórmula (1) com um agen-

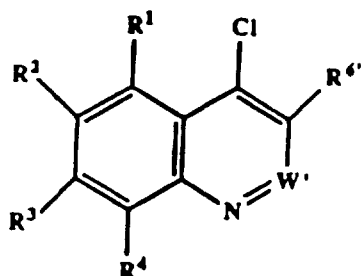
~~4~~

te oxidante, tal como ácido 3-cloroperoxibenzóico ou peróxido de hidrogénio, num solverte orgânico não reactivo tal como cloreto de metileno ou clorofórmio, a -20°C à temperatura ambiente, preferivelmente a cerca de 0°C .

Os sais ácidos de adição dos compostos de fórmula (1) são obtidos na maneira usual.

Por consequência, o invento também fornece um processo para a preparação de um composto de fórmula (1) o qual compreende:

(a) condensação de um composto de fórmula (3):



onde R^1 a R^4 são como previamente definidos, $R^{6'}$ é H ou CH_3 , e W' é N ou $\text{CR}^{5'}$, onde $R^{5'}$ é H, Cl, ou CH_3 , com um álcool de fórmula (4a ou 4b):



onde

Y, Ar, e Alq são como previamente definidos para fornecer um composto de fórmula (1) em que A é O-Y-Ar ou O-Alq;

ou

(b) condensação de um composto de fórmula (3) com uma amina de fórmula (5)

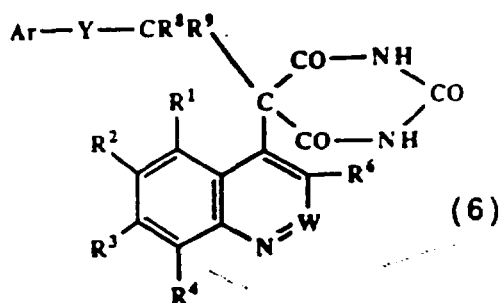


onde

R^7 é H ou (C_1-C_4) alquil, e Y é Ar são como previamente definidos para fornecer um composto de fórmula (1) em que A é $-NR^7-Y-Ar$, ou

(c) reacção de uma amina de fórmula (1) onde R^7 é H, com cloreto de acetil ou anidrido acético para obtermos um composto de fórmula (1) em que A é $-NR^7-Y-Ar$ onde R^7 é acetil; ou

(d) hidrolização e descarboxilação de um composto de fórmula (6)



para obtermos um composto de fórmula (1) onde A é $-CR^8R^9-Y-Ar$; ou

(e) halogenação de um composto de fórmula (1) em que R^6 é H com $POCl_3/PCl_5$ para obtermos um composto de fórmula (1) em que R^6 é Cl; ou

(f) reacção de um composto de fórmula (1) em que R^6 é H com Br_2 em ácido acético para obtermos um composto de fórmula (1) onde R^6 é Br; ou

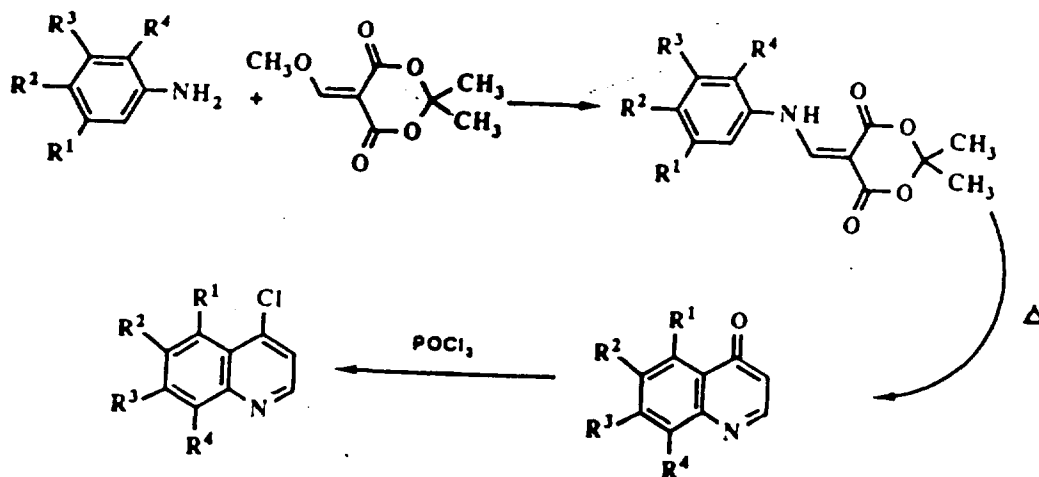
(g) oxidação de um composto de fórmula (1) em que W é CR^5 para obtermos o N-óxido correspondente.

Preparação dos Materiais de Partida Quinolina

Os materiais de partida quinolina podem ser sintetizados usando uma variedade de processos conhecidos.

Organic Syntheses, volume colectivo 3, 1955, pp. 272-75, origina um processo para a preparação de 4,7-dicloroquinolina, e outras quinolinas polisubstituídas. outro processo geral, é descrito em Tetrahedron, vol. 41, pp. 3033-36 (1985).

Muitos dos materiais de partida quinolina usados nos exemplos seguintes foram preparados pelo protocolo apresentado no esquema reaccional seguinte



Em casos onde obtemos misturas de produtos isoméricos, a mistura de 4-quinolonas substituídas foi clorada sob condições padrão, e as 4-cloroquinolinas foram separadas por cromatografia líquida.

Preparação de Materiais de Partida Cinnolina

Os análogos são preparados através de métodos publicados. C.M. Atkinson and J.C. Simpson - J. Chem. Soc. London, 1947, 232). A 2-amino-acetofenona substituída é diazotizada a 0-5°C em água usando nitrito de sódio e ácido mineral, e o sal diazônio intermediário é armadilhado pelo componente enólico da cetona para fornecer o necessário 4-hidroxicinnolina. A cloração de rotina fornece os intermediários desejados.

Exemplos 1 a 295

As tabelas 1-12 identificam compostos preparados realmente pelos processos gerais acima descritos, e dão o ponto de fusão de cada composto. As preparações ilustrativas específicas dos compostos dos Exemplos 4, 10, 25, 69, 97, 154, 159, 173, 181, 186, 209, 212, 221, 238, 251, e 261 seguem-se na tabela.

TABELA 1

N-(2-feniletíl)-4-quinolinaminas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1 | 6-metoxi-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina | |
| 2* | N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina | 159-160°C |
| 3 | 6-etil-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina | 119-120°C |
| 4 | N-etil-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina | óleo |
| 5 | 8-fluoro-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina | 149-150°C |
| 6 | 2-metil-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina | 153-154°C |
| 7 | 6,8-difluoro-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina | 196-197°C |
| 8 | 7-fluoro-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina | 160-161°C |
| 9 | 6-fluoro-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina | 163-164°C |
| 10 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -N-(8-fluoro-4-quinolinil)-acetamida | óleo |
| 11 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(4-iodofenil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 221-223°C |
| 12 | N- <u>2</u> -(4-bromofenil)etil <u>7</u> -6,8-difluoro-4-quinolinamina | 235-238°C |

* não um composto reivindicado per se, mas um usado nas composições e métodos reivindicados

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 13 | N-/ <u>2</u> -(4-bromofenil)etil <u>7</u> - -8-(trifluorometil)-4-quinolinamina | 188-190°C |
| 14 | N-/ <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> - -6-metil-4-quinolinamina | 123-125°C |
| 15 | N-/ <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> - -6,8-dimetil-4-quinolinamina | 113-115°C |
| 16 | N-/ <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> - -6-metoxi-4-quinolinamina | 155-157°C |
| 17 | N-(2-feniletíl)-7-(trifluo- rometil)-4-quinolinamina | 138-139°C |
| 18 | N-/ <u>2</u> -(4-bromofenil)etil <u>7</u> -4- -quinolinamina | 176-177°C |
| 19 | N-/ <u>2</u> -(4-metilfenil)etil <u>7</u> - -4-quinolinamina | 159-160°C |
| 20* | N-/ <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -4- -quinolinamina | 162-163°C |
| 21 | N-(2-fenilpropil)-4-quinolina- mina | 126-127°C |
| 22 | N-/ <u>2</u> -(4-metoxifenil)etil <u>7</u> -4- -quinolinamina | 127-128°C |
| 23 | N-(2,2-difeniletíl)-4-quinoli- namina | 154-155°C |
| 24 | N-(1-metil-2-feniletíl)-4- -quinolinamina | 132-133°C |

* não um composto reivindicado per se, mas um usado nas composições e métodos reivindicados

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------|
| 25 | 2-cloro-N-(2-feniletíl)-4- -quinolinamina | 132-133°C |
| 26 | N-(2-(4-quinolinamina)metil)-7- benzenometanol | 195-197°C |
| 27 | 8-metil-N-(2-feniletíl)-4-qui- nolinamina | 127-128°C |
| 28 | 6,8-dimetil-N-(2-feniletíl)-4- -quinolinamina | 114-115°C |
| 29 | 8-etil-N-(2-feniletíl)-4- -quinolinamina | 98-99°C |
| 30 | 6-metil-N-(2-feniletíl)-4- -quinolinamina | 124-125°C |
| 31 | 7-cloro-N-(2-feniletíl)-4- -quinolinamina | 137-138°C |
| 32 | 7,8-dimetil-N-(2-feniletíl)- -4-quinolinamina | 183-185°C |
| 33 | 8-cloro-N-(2-feniletíl)-4- -quinolinamina | 156-157°C |
| 34 | N-(2,2-difenilpropil)-4- -quinolinamina | 110-111°C |
| 35 | N-(2-(4-fluorofenil)etil)-7- -4-quinolinamina | 121-122°C |
| 36 | 8-fluoro-N-(2-(4-metoxifenil)- -etil)-7-4-quinolinamina | 165-167°C |
| 37 | 7-cloro-N-(2-(4-clorofenil)etil)-7- -4-quinolinamina | 190-192°C |

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletil)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 38 | N- <u>2</u> -(3,4-dimetoxifenil)-etil <u>7</u> - -8-fluoro-4-quinolinamina | 127-130°C |
| 39 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(3-fenoxifenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 83-85°C |
| 40 | 6,8-difluoro-N-(2- <u>1,1'</u> -bife- nil <u>7</u> -4-ietil)-4-quinolinamina | 216-218°C |
| 41 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> - -6,8-difluoro-4-quinolinamina | 218-220°C |
| 42 | N- <u>2</u> -(4-metoxifenil)etil <u>7</u> -7- -(trifluorometil)-4-quinolinamina | 107-109°C |
| 43 | 7-cloro-N- <u>2</u> -(3-metoxifenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 155-158°C |
| 44 | 7-cloro-N- <u>2</u> -(2,4-diclorofe- nil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 168-170°C |
| 45 | 7-cloro-N- <u>2</u> -(3,5-dimetoxife- nil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 117-120°C |
| 46 | N- <u>2</u> -(4-metoxifenil)etil <u>7</u> -6- -metil-4-quinolinamina | 120-123°C |
| 47 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -7- -(trifluorometil)-4-quinolina- mina | 153-155°C |
| 48 | N- <u>2</u> -(3,4-dimetoxifenil)-etil <u>7</u> - -7-(trifluorometil)-4-quinolina- mina | óleo |

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 49 | N- <u>2</u> -(3-clorofenoxi)etil <u>7</u> - -8-fluoro-4-quinolinamina | 161-163°C |
| 50 | 7-cloro-N- <u>2</u> -(4-metilfe- nil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 155-158°C |
| 51 | 8-cloro-N- <u>2</u> -(4-fluorofe- nil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 194-196°C |
| 52 | N- <u>2</u> -(2,4-diclorofenil)- -etil <u>7</u> -8-(trifluorometil)- -4-quinolinamina | 158-160°C |
| 53 | N- <u>2</u> -(2,4-diclorofenil)- etil <u>7</u> -6-metil-4-quinolinamina | 180-182°C |
| 54 | 7-cloro-6-metoxi-2-metil-N- -(2-feniletíl)-4-quinolinamina | 180-181°C |
| 55 | N- <u>2</u> -(2-metoxifenil)etil <u>7</u> - -4-quinolinamina | 127-128°C |
| 56 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -6- -fluoro-4-quinolinamina | 134-138°C |
| 57 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -2- -metil-6-fluoro-4-quinolinamina | 104-106°C |
| 58 | 6-metil-N- <u>2</u> -(4-metilfenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 122-124°C |
| 59 | 5,7-dicloro-N- <u>2</u> -(4-clorofe- nil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 113-115°C |
| 60 | 7-cloro-N- <u>2</u> -(3-fenoxifenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 128-130°C |

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletil)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 61 | 8-metil-N- <u>2</u> -(4-clorofenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 118-120°C |
| 62 | 8-fluoro-N-(2-ciclohexil-2-- -feniletil)-4-quinolinamina | 74-75°C |
| 63 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(2-fenoxifenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 131-133°C |
| 64 | 7,8-dimetil-N- <u>2</u> -(2-fenoxifenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 124-126°C |
| 65 | N- <u>2</u> -(2,6-difluorofenil)-etil <u>7</u> - -8-fluoro-4-quinolinamina | 203-204°C |
| 66 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(3-fluorofenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 174-175°C |
| 67 | N- <u>2</u> -(3,5-dimetoxifenil)-etil <u>7</u> - -4-quinolinamina | 122-123°C |
| 68 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(2-metoxife- nil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 163-164°C |
| 69 | 3-cloro-N-(2-cloro-2-feniletil)- -4-quinolinamina | óleo |
| 70 | N-(2-feniletil)-5,7-bis-(trifluo- rometil)-4-quinolinamina | óleo |
| 71 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(4-metilfenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 176-177°C |
| 72 | N- <u>2</u> -(1,1'-bifenil)-3-ilet <u>7</u> -8- -fluoro-4-quinolinamina | 140-142°C |

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletil)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 73 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(2-feniletil)- amino <u>7</u> -3-quinolinemetanol | 107-108°C |
| 74 | N- <u>2</u> -(3-clorofenil)etil <u>7</u> -8- -fluoro-4-quinolinamina | 191-192°C |
| 75 | N- <u>2</u> -(3,4-diclorofenil)etil <u>7</u> - -8-fluoro-4-quinolinamina | 204-206°C |
| 76 | N- <u>2</u> -(2,4-diclorofenil)etil <u>7</u> - -8-fluoro-4-quinolinamina | 187-189°C |
| 77 | 8-fluoro-N-(2-fenilpropil)-4- -quinolinamina | 136-137°C |
| 78 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(4-fluorofenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 171-173°C |
| 79 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)propil <u>7</u> -8- -fluoro-4-quinolinamina | 126-127°C |
| 80 | N-(2,2-difenilpropil)-8-fluoro- -4-quinolinamina | 56-58°C |
| 81 | 8-fluoro-N-(2-fenilbutil)-4- -quinolinamina | 114-116°C |
| 82 | N- <u>2</u> -(2-clorofenil)etil <u>7</u> -8- -fluoro-4-quinolinamina | 175-177°C |
| 83 | 8-fluoro-N- <u>2</u> - <u>4</u> -(trifluoro- metil)fenil <u>7</u> etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 205-206°C |
| 84 | 7-cloro-N- <u>2</u> -(4-metoxifenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 122-124°C |

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletil)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 85 | 8-cloro-N- <u>2</u> -(4-clorofenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 185-187°C |
| 86 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -8- -(trifluorometil)-4-quinolinamina | 192-194°C |
| 87 | 8-cloro-N- <u>2</u> -(4-metilfenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 184-186°C |
| 88 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -7,8- -dimetil-4-quinolinamina | 177-179°C |
| 89 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(4-metilfenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 153-154°C |
| 90 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(4-fenoxifenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 109-111°C |
| 91 | 3-bromo-8-fluoro-N-(2-fenil- etil)-4-quinolinamina | 95-97°C |
| 92 | 8-fluoro-N-(1-metil-2-fenil- etil)-4-quinolinamina | 166-168°C |
| 93 | 2,8-dicloro-N-(2-feniletil)- -4-quinolinamina | 190-192°C |
| 94 | N- <u>2</u> -(4-bromofenil)etil <u>7</u> -8- -fluoro-4-quinolinamina | 198-199°C |
| 95 | 8-fluoro-N- <u>2</u> - <u>3</u> -(trifluoro- metil)fenil <u>7</u> etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 161-162°C |
| 96 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil)-8- -fluoro-4-quinolinamina | 176-177°C |

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 97 | 8-fluoro-N- <u>/</u> ⁻ <u>2</u> - <u>/</u> ⁻ <u>2</u> -(trifluorometil)fenil <u>7</u> etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 157-158°C |
| 98 | 2-cloro-N- <u>/</u> ⁻ <u>2</u> -(2,4-diclorofenil)etil <u>7</u> -8-fluoro-4-quinolinamina | 199-200°C |
| 99 | N-(2-feniletíl)-8-(trifluorometil)-4-quinolinamina | 151-152°C |
| 100 | 7-cloro-N- <u>/</u> ⁻ <u>2</u> -(2-metoxifenil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 140-142°C |
| 101 | 7-cloro-N- <u>/</u> ⁻ <u>2</u> -(3,4-diclorofenil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 128-130°C |
| 102 | N- <u>/</u> ⁻ <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -2-metil-4-quinolinamina | 176-178°C |
| 103 | N- <u>/</u> ⁻ <u>2</u> -(2-cloro-6-fluorofenil)etil <u>7</u> -8-fluoro-4-quinolinamina | 198-201°C |
| 104 | N- <u>/</u> ⁻ <u>2</u> -(2,4-diclorofenil)etil <u>7</u> -7-(trifluorometil)-4-quinolinamina | 175-177°C |
| 105 | N- <u>/</u> ⁻ <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -N-etil-8-fluoro-4-quinolinamina | óleo |
| 106 | 7-cloro-N-(4-fluorofenil)-N-metil-4-quinolinamina | 83-85°C |
| 107 | 7-cloro-N- <u>/</u> ⁻ <u>2</u> - <u>/</u> ⁻ <u>3</u> -(trifluorometil)fenil <u>7</u> etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 184-186°C |

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 108 | N- <u>2</u> -(3-bromofenil)etil <u>7</u> -8- -fluoro-4-quinolinamina | 206-208°C |
| 109 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> - -5,8-dimetil-4-quinolinamina | óleo |
| 110 | N(4)- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> - -4,8-quinolinediamina | óleo |
| 111 | N- <u>2</u> - <u>4</u> -(<u>t</u> -butil)fenil <u>7</u> etil <u>7</u> - -8-fluoro-4-quinolinamina | 198-200°C |
| 112 | N- <u>2</u> -(2,3,4,5,6-tetrametilfe- nil)etil <u>7</u> -8-fluoro-4-quinolinamina | 204-207°C |
| 113 | N- <u>2</u> -(1,1-bifenil)-4-iletíl <u>7</u> -8- -fluoro-4-quinolinamina | 178-180°C |
| 114 | N- <u>2</u> - <u>4</u> -(<u>i</u> -propil)fenil <u>7</u> etil <u>7</u> - -8-fluoro-4-quinolinamina | 157-159°C |
| 115 | N- <u>2</u> -(2-clorofenil)etil <u>7</u> -8- -cloro-4-quinolinamina | 205-207°C |
| 116 | 2-cloro-8-fluoro-N-(2-fenil- etil)-4-quinolinamina | 158-159°C |
| 117 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(4-nitrofenil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 234-236°C |
| 118 | N- <u>2</u> -(2,6-diclorofenil)etil <u>7</u> - -8-fluoro-4-quinolinamina | 222-224°C |

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletil)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 119 | N- <u>2</u> -(3,5-dimetoxifenil)- etil <u>7</u> -8-fluoro-4-quinolinamina | 131-132°C |
| 120 | N-(2-fenilciclopropil)-4-quinolinamina | 147-148°C |
| 121 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -N- -(6-fluoro-4-quinolinil)acetamida | 87-88°C |
| 122 | N- <u>2</u> -(4-metilfenil)etil <u>7</u> -N- -(6-metil-4-quinolinil)acetamida | 97-98°C |
| 123 | 8-fluoro-N-(2-fenilciclopropil)- 4-quinolinamina | 204-205°C |
| 124 | N- <u>2</u> -(4-clorofenil)etil <u>7</u> -N-(7- -cloro-4-quinolinil)acetamida | óleo |
| 125 | N-(7-cloro-4-quinolinil)-N- <u>2</u> -(4- -metoxifenil)etil <u>7</u> acetamida | óleo |
| 126 | N-(7-cloro-4-quinolinil)-N- <u>2</u> - <u>3</u> - -(trifluorometil)fenil <u>7</u> etil <u>7</u> aceta- mida | óleo |
| 127 | N- <u>2</u> -(2,4-diclorofenil)etil <u>7</u> -N- - <u>7</u> -(trifluorometil)-4-quinolini- nil <u>7</u> acetamida | óleo |
| 128 | N- <u>4</u> -(t-butil)fenil <u>7</u> etil <u>7</u> -N-(8- -fluoro-4-quinolinil)acetamida | 126-128°C |
| 129 | N- <u>2</u> - <u>4</u> -(i-propil)fenil <u>7</u> etil <u>7</u> - -N-(8-fluoro-4-quinolinil)acetamida | 82-84°C |
| 130 | N- <u>2</u> -(1,1'-bifenil)-4- <u>etil</u> <u>7</u> -N-(8- -fluoro-4-quinolinil)acetamida | óleo |

TABELA 1 (Cont.)

N-(2-feniletil)-4-quinolinamina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 131 | N- <u>2</u> -(pentametilfenil)etil <u>7</u> -N-(8-fluoro-4-quinolinil)acetamida | óleo |
| 132 | N- <u>2</u> -(2-clorofenil)etil <u>7</u> -N-(8-cloro-4-quinolinil)acetamida | 104-106°C |
| 133 | N- <u>2</u> -(4-metoxifenil)etil <u>7</u> -7,8-dimetil-4-quinolinamina | 183-185°C |

TABELA 2

N-(3-fenilpropil)-4-quinolinaminas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 134 | 7-cloro-N- <u>3</u> -(1,1'-bifenil)-4-ilpropil <u>7</u> -4-quinolinamina | 122-124°C |
| 135 | N- <u>3</u> -(4-clorofenil)propil <u>7</u> -8-fluoro-4-quinolinamina | 134-136°C |
| 136 | N- <u>3</u> -(4-clorofenil)propil <u>7</u> -7-cloro-4-quinolinamina | 177-179°C |
| 137 | N- <u>3</u> -(1,1'-bifenil)-4-ilpropil <u>7</u> -8-fluoro-4-quinolinamina | 124-127°C |
| 138 | 8-fluoro-N-(1-metil-3-fenilpropil)-4-quinolinamina | 164-166°C |
| 139 | N-(3-fenilpropil)-4-quinolinamina | 96-97°C |

TABELA 3

N-(4-fenilbutil)-4-quinolinaminas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 140 | 8-fluoro-N- γ -4-(4-clorofenil)- butil γ -4-quinolinamina | 110-112°C |
| 141 | N- γ -4-(4-clorofenil)butil γ -N-(8- -fluoro-4-quinolinil)acetamida | óleo |

TABELA 4

Arilalquil-4-quinolinaminas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 142 | N- γ -2-(1-ciclohexenil)etil γ -5,8- -dimetil-4-quinolinamina | 78-81°C |
| 143 | N- γ -2-(1-ciclohexenil)etil γ -8- -fluoro-4-quinolinamina | 153-155°C |
| 144 | N- γ -2-(1-ciclohexenil)etil γ - -6,8-dimetil-4-quinolinamina | 114-116°C |
| 145 | N- γ -2-(1-ciclohexenil)etil γ -6- etil-4-quinolinamina | 135-137°C |
| 146 | N- γ -2-(1-ciclohexenil)etil γ -N-(6- -fluoro-4-quinolinil)acetamida | 66-68°C |
| 147 | N- γ -2-(2-tienil)etil γ -4-quinolinamina | 153-154°C |
| 148 | N- γ -2-(3-tienil)etil γ -4-quinolinamina | 156-157°C |
| 149 | 6,8-difluoro-N- γ -2-(2-tienil)etil γ -4- -quinolinamina | 175-176°C |
| 150 | 6,8-difluoro-N- γ -2-(3-tienil)etil γ - -4-quinolinamina | 191-192°C |

TABELA 4 (Cont.)

N-Arilalquil-4-quinolinaminas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 151 | N- <u>2</u> -(1-naftil)etil <u>7</u> -4- -quinolinamina | 149-150°C |
| 152 | N- <u>2</u> -(2-naftil)etil <u>7</u> -4- -quinolinamina | 160-161°C |
| 153 | N- <u>2</u> -(2-tienil)etil <u>7</u> -7- -(trifluorometil)-4-quinoli- namina | 131-132°C |
| 154 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(4-fenil-2-tiazo- lil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 134-135°C |
| 155 | 8-cloro-N- <u>2</u> -(1-naftil)etil <u>7</u> - -4-quinolinamina | 205-206°C |
| 156 | 8-cloro-N- <u>2</u> -(2-naftil)etil <u>7</u> - -4-quinolinamina | 206-208°C |
| 157 | α - <u>7</u> -(8-fluoro-4-quinolinil)- amino <u>7</u> metil <u>2</u> -naftalenemetanol | 182-185°C |
| 158 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(1-naftil)etil <u>7</u> - -4-quinolinamina | 152-153°C |
| 159 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(2-naftil)etil <u>7</u> - -4-quinolinamina | 173-174°C |
| 160 | N- <u>2</u> -(1-ciclohexenil)etil <u>7</u> -N- -(5,8-dimetil-4-quinolinil)acetamida | óleo |
| 161 | N-(2-ciclohexiletil)-N-(8-fluoro- -4-quinolinil)acetamida | óleo |
| 162 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(5-metil-2-tienil)- -etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 161-163°C |
| 163 | N- <u>2</u> -(5-cloro-2-tienil)etil <u>7</u> -8- fluoro-4-quinolinamina | 167-168°C |

TABELA 4 (Cont.)

N-Arilalquil-4-quinolinaminas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 164 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(1H-imidazol-4-il)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 230°C |
| 165 | 7-cloro-N- <u>2</u> -(1-ciclohexenil)-etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 161-163°C |
| 166 | 7-cloro-N- <u>2</u> -(2-naftil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 156-158°C |
| 167 | N- <u>2</u> -(1-ciclohexenil)etil <u>7</u> -7-(trifluorometil)-4-quinolinamina | 158-160°C |
| 168 | N- <u>2</u> -(1-ciclohexenil)etil <u>7</u> -6-fluoro-4-quinolinamina | 129-131°C |
| 169 | N- <u>2</u> -(2-naftil)etil <u>7</u> -7-(trifluorometil)-4-quinolinamina | 127-130°C |
| 170 | 8-fluoro-N- <u>1</u> -metil-2-(2-tienil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 217-219°C |
| 171 | N- <u>1</u> -metil-2-(2-tienil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 167-168°C |
| 172 | 8-cloro-N- <u>2</u> -(2-tienil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 161-162°C |
| 173 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(2-tienil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 157-158°C |
| 174 | N- <u>2</u> -(2,3-dihidro-1,4-benzodioxin-2-il)etil <u>7</u> -8-fluoro-4-quinolinamina | 170-171°C |
| 175 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(3-tienil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 163-164°C |
| 176 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(1H-indol-3-il)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 205-206°C |

TABELA 4 (Cont.)

N-Arilalquil-4-quinolinaminas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 177 | N-(2-ciclohexiletil)-8-fluoro- -4-quinolinaminas | 145-147°C |
| 178 | N-(2-ciclohexiletil)-6,8-di- metil-4-quinolinamina | 155-157°C |
| 179 | N- <u>2</u> -(1-ciclohexenil)etil <u>7</u> - -N-(6,8-dimetil-4-quinoli- nil)acetamida | óleo |
| 180 | 8-fluoro-N- <u>2</u> -(2-piridinil)- etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 143-144°C |

TABELA 5

Bis/2-feniletil7quinolinaminas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 181 | N,N'-bis(2-feniletil)-2,4- -quinolinamina | 70-71°C |
| 182 | N,N'-(2,4-quinolinediil)bis/N-2- -(4-clorofenil)etil7acetamida7 | óleo |
| 183 | 8-fluoro-N,N'-bis(2-feniletil)-2,4- -quinolinediamina | óleo |
| 184 | N,N'-bis(2-fenilpropil)-2,4-quinolo- linediamina | óleo |
| 185 | N,N'-bis/2-(4-clorofenil)etil7-4,6- -quinolinediamina | 135-137°C |
| 186 | N,N'-bis/2-(4-clorofenil)etil7-4,7- -quinolinediamina | 55-60°C |
| 187 | N,N'-bis/2-(4-metoxifenil)etil7- -4,7-quinolinediamina | 140-150°C |
| 188 | N,N'-bis/2-(4-clorofenil)etil7- -8-fluoro-2,4-quinolidiamina | óleo |
| 189 | N,N'-bis(2-feniletil)-4,8-qui- nolinediamina | 83-84°C |
| 190 | N,N'bis/2-(2,4-diclorofenil)- etil7-8-fluoro-2,4-quinolinedia- mina | 116-117°C |
| 191 | N,N'-(4,7-quinolinediil)bis/N-2- -(4-clorofenil)etil7acetamida7 | óleo |

TABELA 6

Bis/2-ariletil7quinolidediamina

| <u>Exemplo</u> <u>Numero</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------|
| 192 | N,N'-bis/2-(1-ciclohexen-il)- etil7-4,6-quinolidediamina | 129-131°C |

TABELA 7

4-(2-feniletoksi)quinolinas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------|
| 193 | 2-cloro-8-fluoro-4-/2-(4-metil- fenil)etoksi7quinolina | 76-77°C |
| 194 | 5,7-dicloro-4-/2-(1,1'-bifenil)- -4-iletoksi7quinolina | 100-102°C |
| 195 | 4-/2-(3-metoxifenil)etoksi7-8- -fluoroquinolina | 90-91°C |
| 196 | 8-fluoro-4-/2-(4-metoxifenil)- -etoksi7quinolina | 70-71°C |
| 197 | 8-fluoro-4-/2-(3-fenoxifenil)- etoksi7quinolina | 73-75°C |
| 198 | 8-bromo-4-/2-(4-t-butil)fenil)- etoksi7quinolínã | 115-118°C |
| 199 | 4-/2-(3,4-dimetoxifenil)etoksi7- -8-fluoroquinolina | 113-114°C |
| 200 | 8-fluoro-N-/2-(1,1'-bifenil)-4- iletoksi7quinolina | 141-142°C |
| 201 | 4-/2-(3-clorofenil)etoksi7-8-fluoro- -quinolina | 76-77°C |
| 202 | 7-cloro-4-(2-feniletoksi)quinolina | óleo |

TABELA 7 (Cont.)

4-(2-feniletoksi)quinolinas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 203 | 8-fluoro-4- <u>/</u> ⁻ 2-(3-trifluorometil)fenil)etoxi <u>7</u> quinolina | 98-99°C |
| 204 | 7-cloro-4- <u>/</u> ⁻ 2-(4-metilfenil)-etoxi <u>7</u> -quinolina | 87-88°C |
| 205 | 8-fluoro-4- <u>/</u> ⁻ 2-(2-metilfenil)-etoxi <u>7</u> -quinolina | 72°C |
| 206 | 8-fluoro-4- <u>/</u> ⁻ 2-(2-trifluorometil)-fenil)etoxi <u>7</u> quinolina | 60°C |
| 207 | 8-cloro-4-(2-feniletoksi)quinolina | 73-74°C |
| 208 | 4-(2-feniletoksi)quinolina | óleo |
| 209 | 4- <u>/</u> ⁻ 2-(4-clorofenil)etoxi <u>7</u> -8-fluoro-quinolina | 138-140°C |
| 210 | 4- <u>/</u> ⁻ 2-(4-metilfenil)etoxi <u>7</u> quinolina | 59-60°C |
| 211 | 4- <u>/</u> ⁻ 2-(4-clorofenil)etoxi <u>7</u> quinolina | 106-107°C |
| 212 | 8-fluoro-4- <u>/</u> ⁻ 2-(4-metilfenil)etoxi <u>7</u> quinolina | 89-90°C |
| 213 | 4-(1-metil-2-feniletoksi)quinolina | óleo |
| 214 | 8-fluoro-4- <u>/</u> ⁻ 1-(fenilmetil)etoxi <u>7</u> -quinolina | óleo |
| 215 | 8-bromo-4- <u>/</u> ⁻ 2-(4-clorofenil)etoxi <u>7</u> -quinolina | 112-114°C |
| 216 | 8-cloro-4- <u>/</u> ⁻ 2-(2-clorofenil)etoxi <u>7</u> -quinolina | 90-92°C |
| 217 | 8-fluoro-4- <u>/</u> ⁻ 2-(2-(1-metiletil)-fenil)etoxi <u>7</u> quinolina | óleo |

TABELA 7 (Cont.)

4-(2-feniletoksi)quinolinas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 218 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(3-feniltio)fenil)etoxi <u>7</u> quinolina | óleo |
| 219 | 8-fluoro-4-(2-feniletoksi)quinolina | 63-65°C |
| 220 | 4-(2-fenilpropoxi)-8-fluoroquinolina | óleo |
| 221 | 4- <u>2</u> - <u>4</u> -(<u>t</u> -butil)fenil <u>7</u> etoxi <u>7</u> -8-fluoroquinolina | 81-82°C |
| 222 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(4-fluorofenil)-etoxi <u>7</u> quinolina | 126-127°C |
| 223 | 4- <u>2</u> -(4-bromofenil)etoxi <u>7</u> -8-fluoroquinolina | 130°C |
| 224 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(3-metilfenil)-etoxi <u>7</u> quinolina | 92°C |
| 225 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(2-fluorofenil)-etoxi <u>7</u> quinolina | 75°C |
| 226 | 7-cloro-4- <u>2</u> -(4-clorofenil)etoxi <u>7</u> -quinolina | 96-97°C |
| 227 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(2,4,6-trimetilfenil)-etoxi <u>7</u> quinolina | |
| 228 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(2-metoxifenil)etoxi <u>7</u> -quinolina | 74-75°C |
| 229 | 4- <u>2</u> -(2-metoxifenil)etoxi <u>7</u> quinolina | óleo |
| 230 | 7-cloro-4- <u>2</u> -(1,1'-bifenil)-4-iletoxi <u>7</u> quinolina | 95-96°C |
| 231 | 7-cloro-4- <u>2</u> -(4-(<u>t</u> -butil)fenil)-etoxi <u>7</u> quinolina | 123-124°C |
| 232 | 4- <u>2</u> -(4-(<u>t</u> -butil)fenil)etoxi <u>7</u> -7-fluoroquinolina | 98-99°C |

TABELA 7 (Cont.)

4-(2-feniletoksi)quinolinas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 233 | 4- <u>2</u> -(1,1'-bifenil)-4-iletoksi <u>7</u> -7- -fluoroquinolina | 73-75°C |
| 234 | 4- <u>2</u> -(4-clorofenil)etoksi <u>7</u> -7-fluoro- -quinolina | 81-82°C |
| 235 | 7-fluoro-4- <u>2</u> -(4-metilfenil)etoksi <u>7</u> - -quinolina | 85-86°C |
| 236 | 7-cloro-4- <u>2</u> -(4-fluorofenil)etoksi <u>7</u> - -quinolina | 80°C |
| 237 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(1,1'-bifenil)-2-il- -etoksi <u>7</u> quinolina | 55-60°C |
| 238 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(<u>i</u> -propil)fenil)- -etoksi <u>7</u> quinolina | 59-60°C |
| 239 | 4-(2-feniletoksi)-7-(trifluorome- til)quinolina | 55-57°C |
| 240 | 8-cloro-4- <u>2</u> -(4-fluorofenil)- etoksi <u>7</u> quinolina | 125-127°C |

TABELA 8

4-(3-fenilpropoxi)quinolinas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 241 | 8-fluoro-4- <u>3</u> - <u>4</u> -(t-butil)- fenil <u>7</u> propoxi <u>7</u> quinolina | 103-105°C |
| 242 | 8-cloro-4- <u>3</u> -(4-clorofenil)- propoxi <u>7</u> quinolina | 117-119°C |
| 243 | 8-fluoro-4- <u>3</u> -(3-fenil-2-propenil)- oxi <u>7</u> quinolina | 128-130°C |

TABELA 9

4-(2-Ariletoxi)quinolinas

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------|
| 244 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(1-naftil)- etoxi <u>7</u> quinolina | 121-122°C |
| 245 | 4- <u>2</u> -(2-tienil)etoxi <u>7</u> qui- nolina | óleo |
| 246 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(2-tienil)etoxi <u>7</u> - quinolina | 77-79°C |
| 247 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(2-naftil)etoxi <u>7</u> - quinolina | 123-124°C |
| 248 | 5-cloro-4-(2-ciclohexiletoksi)-2,8- -dimetilquinolina | 100-102°C |
| 249 | 6-fluoro-4-(2-ciclohexiletoksi)-2- -metilquinolina | 113-115°C |

TABELA 10

Bis(2-feniletoksi)quinolina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|--------------------------------------------------|-------------|
| 250 | 8-fluoro-2,4-bis(2-(4-metilfenil)etoxi)quinolina | 125-126°C |
| 251 | 4,8-bis(2-(4-metilfenil)etoxi)quinolina | 142-143°C |

TABELA 11

4-(3-Arilpropil)quinolina

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------|
| 252 | 4-(3-fenilpropil)quinolina | |
| 253 | 8-fluoro-4-(3-fenilpropil)quinolina | 43-45°C |
| 254 | 4-(3-fenilpropil)-7-(trifluorometil)quinolina | óleo |
| 255 | 8-cloro-4-(3-fenilpropil)quinolina | 70-71°C |
| 256 | 8-fluoro-4-(3-(4-(i-propil)fenil)propil)quinolina | óleo |
| 257 | 4-(3-(1,1'-bifenil)-4-ilpropil)-7-8-fluoroquinolina | óleo |
| 258 | 8-fluoro-4-(3-(4-metilfenil)propil)quinolina | óleo |
| 259 | 8-fluoro-4-(3-(3-(trifluorometil)fenil)propil)quinolina | 65-66°C |
| 260 | 4-(3-(4-(t-butil)fenil)propil)-7-8-fluoroquinolina | óleo |
| 261 | 4-(3-(4-clorofenil)propil)-7-8-fluoroquinolina | 97°C |



 TABELA 12

Compostos Adicionais

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 262 | 4- <u>2</u> -(<u>t</u> -butil)fenil)etoxi <u>7</u> - quinolina | 67-69°C |
| 263 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(1,1'-bifenil)-4- -il-etoxi <u>7</u> quinolina | 97-99°C |
| 264 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(2-feniletíl)sulfi- nil <u>7</u> quinolina | NA |
| 265 | 8-fluoro-4- <u>2</u> - <u>4</u> -(2-hidroxietyl)- fenil <u>7</u> etoxi <u>7</u> quinolina | NA |
| 266 | 8-fluoro-4- <u>3</u> -metoxibutoxi <u>7</u> quino- lina | óleo |
| 267 | 8-fluoro-4-(4-pentenoxi)quinolina | 75-78°C |
| 268 | 8-fluoro-N-(4-fenilbutil)-4-quino- linamina | 104-106°C |
| 269 | 4- <u>2</u> -(2-clorofenil)etoxi <u>7</u> -8-fluoro- quinolina | 78-80°C |
| 270 | 4- <u>2</u> - <u>1,1'</u> -bifenil <u>7</u> -4-ilbutoxi <u>7</u> -8- -fluoroquinolina | óleo |
| 271 | N- <u>3</u> - <u>4</u> -(<u>t</u> -butil)fenil <u>7</u> propoxi <u>7</u> -8- fluoro-4-quinolinamina | óleo |
| 272 | 8-fluoro-4-(4-fenoxibutoxi)quinolina | 87-89°C |
| 273 | N- <u>2</u> -(4-acetoxifenil)etil <u>7</u> -N-(8- -fluoro-4-quinolinil)acetamida | óleo |
| 274 | 8-fluoro-4-(3,5,5-trimetilhexilo- xi)-quinolina | óleo |
| 275 | 8-fluoro-4- <u>2</u> -(2,4-difluorofenil)- etoxi <u>7</u> quinolina | 98-100°C |

TABELA 12 (Cont.)

Compostos Adicionais

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 276 | 7-cloro-4- $\underline{\text{2}}$ -(2,4-difluorofenil)etoxi $\underline{\text{7}}$ quinolina | 103-105°C |
| 277 | 5,7-dicloro-4- $\underline{\text{2}}$ -(4-etoxifenil)-etoxi $\underline{\text{7}}$ quinolina | 104-105°C |
| 278 | 4- $\underline{\text{2}}$ -(4-butoxifenil)etoxi $\underline{\text{7}}$ -8-fluoroquinolina | 80-82°C |
| 279 | 6-etoxi-2-metil-4- $\underline{\text{3}}$ -(fenilmetoxi)-propoxi)quinolina | 38-40°C |
| 280 | 8-cloro-N- $\underline{\text{2}}$ -(3-fenoxifenil)-etil $\underline{\text{7}}$ -4-quinolinamina | 145-147°C |
| 281 | 8-cloro-N-(4-fenilbutil)-4-quinolinamina | 134-136°C |
| 282 | 8-fluoro-4- $\underline{\text{3}}$ -(4-fenoxifenil)propoxi $\underline{\text{7}}$ quinolina | 94-96°C |
| 283 | 7-cloro-N- $\underline{\text{2}}$ -(4-clorofenil)-propil $\underline{\text{7}}$ -4-quinolinamina | 145-147°C |
| 284 | 4- $\underline{\text{4,5}}$ -(4,5-dibromopentil)oxi $\underline{\text{7}}$ -8-fluoroquinolina | 70-73°C |
| 285 | 8-fluoro-4- $\underline{\text{8}}$ -(8-fenoxioctil)oxi $\underline{\text{7}}$ quinolina | 80-81°C |
| 286 | 6-cloro-2-metil-4- $\underline{\text{2}}$ - $\underline{\text{4}}$ -(t-butil)-fenil $\underline{\text{7}}$ etoxi $\underline{\text{7}}$ quinolina | 83-86°C |
| 287 | 8-fluoro-4- $\underline{\text{6}}$ -(6-fenoxihexil)oxi $\underline{\text{7}}$ quinolina | NA |
| 288 | 8-cloro-N-(2-metil-2-fenilpropil)-4-quinolinamina | 137-139°C |

TABELA 12 (cont.)
Compostos Adicionais

| <u>Exemplo</u> <u>Número</u> | <u>Composto</u> | <u>P.F.</u> |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 289 | 8-fluoro-N-(2-metil-2-fenilpropil)-4-quinolinamina | 136-138°C |
| 290 | 6-metoxi-2-metil-N- <u>2</u> -(3-fenoxifenil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | NA |
| 291 | 8-fluoro-N- <u>2</u> - <u>4</u> -(fenilmetoxi)-fenil <u>7</u> etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 157-159°C |
| 292 | 7-fluoro-4- <u>2</u> -(4-bromofenoxi)-etoxi <u>7</u> quinolina | 127-129°C |
| 293 | N- <u>2</u> -(4-hidroxifenil)etil <u>7</u> -8-fluoro-4-quinolina | 249-251°C |
| 294 | 8-fluoro-4- <u>3</u> - <u>3</u> -(trifluorometil)-fenil <u>7</u> propoxi <u>7</u> quinolina | 67-69°C |
| 295 | 8-fluoro-4-(2-fenilciclohexiloxi)-quinolina | NA |

Os processos descritos nos Exemplos detalhados seguintes são representativos dos processos usados para preparar os compostos dos outros Exemplos.

Exemplo 4

N-Etil-N-(2-feniletil)-4-quinolinamina

A uma suspensão de 0,59 g de hidreto de alumínio e lítio em 100 ml de éter seco, juntamos gota a gota, uma solução de 2,3 g de N-(2-feniletil)-N-(4-quinolinil)acetamida dissolvida em 50 ml de éter seco. A mistura foi aquecida a refluxo durante sete horas.

O excesso de hidreto de alumínio e lítio foi a seguir destruído por adição de 100 ml de água à mistura. O solvente foi a seguir removido, e o resíduo foi dissolvido em clorofórmio. Após lavagem com água, a mistura foi a seguir seca e concentrada. Usando HPLC (silica gel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{EtOAc}$), isolamos 0,80 g do produto em título. Rendimento 36,7%. P.F. óleo.

Exemplo 10

N- $\bar{2}$ -(4-clorofenil)etil $\bar{7}$ -N- $\bar{8}$ -fluoro-4-quinolinil $\bar{7}$ acetamida

Uma mistura de 2,0 g de N- $\bar{2}$ -(4-clorofenil)etil $\bar{7}$ -8-fluoro-4-quinolinamina e 5,0 ml de anidrido acético foi refluxado durante a noite. A mistura foi a seguir arrefecida, e os solventes foram removidos por redução de pressão. O resíduo foi lavado com água e a seguir seco. O óleo resultante foi passado sobre uma coluna de silica gel com acetato de etil; e a parte da frente foi recolhida, produzindo 0,8 g do produto em título como um óleo espesso.



Exemplo 25

2-cloro-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina

A 0,6 g de 2-hidroxi-N-(2-feniletíl)-4-quinolinamina juntamos 15 ml de POCl_3 . A mistura foi aquecida a refluxo durante a noite, a seguir arrefecida e concentrada à secura. Juntamos uma mistura de hidróxido de amónio em água, e a seguir o produto foi extraído em CH_2Cl_2 . Esta solução foi concentrada à secura, e o produto foi recristalizado a partir de pentano/ CH_2Cl_2 , originando 0,55 g do produto em título. Rendimento 85,9%. P.F. 132-133°C.

Exemplo 69

3-Cloro-N-(2-cloro-2-feniletíl)-4-quinolinamina

Uma mistura de 4,1 g de 1-fenil-2-(4-quinolinilamino)etanol, 100 ml de POCl_3 e 6,5 g de PCl_5 foi aquecida a refluxo durante 18 horas, a seguir arrefecida e concentrada à secura. Juntamos uma mistura de gelo/água, e a seguir o produto foi extraído em CH_2Cl_2 .

Esta solução foi concentrada à secura, e o residuo foi purificado por HPLC (coluna de sílica gel eluída com pentano/ CH_2Cl_2 (50:50)). Juntamos as fracções contendo o produto e concentramos à secura produzindo 0,433 g do produto em título. Rendimento 8,7%. P.F. óleo.

Exemplo 978-Fluoro-N-2-(2-trifluorometil)fenil7-4-quinol-
namina

A 2,0 g de 4-cloro-8-fluoroquinolina juntamos 4,1 g de 2-2-(2-trifluorometil)fenil7etilamina. A mistura foi agitada e aquecida a 160-165°C sob azoto durante duas horas, a seguir arrefecida, e juntamos 200 ml de uma mistura 50:50 de hidróxido de amónio e água. O produto foi extraído em CH₂Cl₂, o qual foi concentrado à secura. A recristalização a partir de uma mistura de pentano/CH₂Cl₂ originou 1,5 g do produto em titulo. Rendimento 41,6%.

Exemplo 1548-Fluoro-N-2-(4-fenil-2-tiazolil)etil7-4-quin-
linamina

A 1,0 g de 4-cloro-8-fluoroquinolina juntamos 2,6 g de monocloreto de 2-β-aminoetil-4-feniltiazol. A mistura foi agitada sob azoto e aquecida a 170-175°C durante uma hora. A mistura foi a seguir arrefecida e juntamos 250 ml de uma mistura 50:50 de hidróxido de amónio e água. O produto foi extraído em CH₂Cl₂, o qual foi a seguir concentrado à secura. A recristalização a partir de pentano/CH₂Cl₂ originou 0,410 g do produto em titulo. Rendimento 21,6%. P.F. 134-135°C.

Exemplo 1598-Fluoro-N-2-(2-naftil)etil7-4-quinolinamina

Uma mistura de 2,0 g de 4-cloro-8-fluoroquinolina e 3,8 g de 2-(2-naftil)etilamina foi aquecida sob azoto a 160-165°C durante uma hora. A seguir juntamos 200 ml

de uma mistura 50:50 de hidróxido de amónio em água. O produto foi extraído a partir da mistura em CH_2Cl_2 , o qual foi a seguir concentrado à secura. O residuo foi recristalizado a partir de pentano (acetato de etil para obtermos 1,4 g do produto em titulo. Rendimento 41,2%. P.F. 173-174°C.

Exemplo 173

8-Fluoro-N-(2-(2-tienil)etil)-4-quinolinamina

Uma mistura de 2,0 g de 4-cloro-8-fluoroquinolina e 2,8 g de 2-(2-tienil) etil amina foi aquecida sob azoto a 160-165°C durante duas horas, a seguir arrefecida e junta com 200 ml de uma mistura 50:50 de hidróxido de amónio e água. O produto foi extraído em CH_2Cl_2 , o qual foi a seguir concentrado à secura. O residuo foi recristalizado a partir de pentano/ CH_2Cl_2 para obtermos 1,0 g do produto em titulo. Rendimento 34,5%. P.F. 157-158°C.

Exemplo 181

Bis(2-feniletil)-2,4-quinolinediamina

A 2,0 g de 2,4-dicloroquinolina juntamos 4,8 g de 2-feniletilamina, e a mistura foi aquecida a 150-160°C sob azoto durante 18 horas. A mistura foi a seguir arrefecida e juntamos uma solução de hidróxido de amónio e água. O produto foi extraído em CH_2Cl_2 , o qual foi a seguir concentrado à secura, originando um óleo. Ao óleo, juntamos 100 ml de pentano e CH_2Cl_2 e o óleo foi para a solução. Esta solução foi arrefecida, e o produto em titulo cristalizado. Rendimento 44,4%. P.F. 70-71°C.

Exemplo 186N,N'-Bis[2-(4-clorofenil)etil]7-2,7-quinolinediamina

Uma mistura de 2,0 g de 4-cloro-7-fluoroquinolina e 3,5 g de 2-(4-clorofenil)etil amina foi aquecida limpa até começar a fumar. A mistura foi a seguir arrefecida. O produto foi extraído numa solução de CH_2Cl_2 /hidróxido de amónio, o qual foi a seguir lavado com água. O solvente foi removido por pressão reduzida. O resíduo foi colocado numa coluna de sílica gel com acetona, e a seguir lavada com etanol. O solvente foi removido por pressão reduzida, originando o produto em título como uma espuma amarela-acastanhada. Rendimento 1,1 g. P.F. 55-60°C.

Exemplo 2094-[2-(4-clorofenil)etoxi]7-8-fluoroquinolina

A 1,2 g de hidreto de sódio em 50 ml de DMF juntamos 3,9 g de álcool 2-(4-clorofenil)etilico. A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante uma hora, e a seguir juntamos 4,5 g de 4-cloro-8-fluoroquinolina, e a mistura foi aquecida a refluxo durante duas horas. A seguir a mistura foi deixada arrefecer à temperatura ambiente enquanto foi agitada durante quatro horas, após o que foi deitada numa mistura de gelo/água. A mistura foi filtrada, e o filtrado foi lavado com H_2O . A recristalização a partir de pentano/acetato de etilo originou 0,840 g do produto em título. Rendimento 11,2%. P.F. 139-140°C.

Exemplo 2214-⁻2-⁻4-(t-Butil)fenil⁻etoxi⁻7-8-fluoroquinolina

A uma mistura de 1,1 g de hidreto de sódio em 50 ml de DMF juntamos 4,0 g de álcool 2-⁻4-(1,1-dimetiletil)fenil⁻etil, e a mistura foi agitada durante uma hora à temperatura ambiente. A seguir juntamos 4,0 g de 4-cloro-8-fluoroquinolina em 20 ml de DMF, e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante a noite. A seguir a mistura foi deitada numa mistura de gelo/água, e o sólido foi recolhido e recristalizado a partir de acetato de etil/pentano para obtermos 2,3 g do produto em título. Rendimento 32,4%. P.F. 81-82°C.

Exemplo 2388-Fluoro-4-⁻2-⁻4-(i-propil)fenil⁻etoxi⁻7quinolina

A uma suspensão de 0,96 g de hidreto de sódio em 10 ml de DMF seco juntamos 3,6 g de 4-cloro-8-fluoroquinolina. A mistura foi arrefecida num banho de gelo/água, e juntamos 3,3 g de álcool 2-⁻4-(1-metiletil)fenil⁻etil. A mistura foi agitada durante a noite, e a seguir diluída com gelo e água. O pH foi ajustado a 7, e a seguir o produto foi extraído em CH₂Cl₂. A camada de CH₂Cl₂ foi separada, filtrada, e evaporada in vacuo. Formou-se um azeotropo com xileno para facilitar a remoção de DMF residual. O residuo foi cromatograficamente purificado numa coluna de sílica gel, eluído com CH₂Cl₂, → 5% EtOAc/CH₂Cl₂ → 10% EtOAc/CH₂Cl₂. Juntamos as fracções contendo o produto e evaporamos para obtermos um óleo, o qual cristalizou por adição de éter. A recristalização originou 2,5 g do produto em título. P.F. 56-60°C.

Exemplos 212 e 251

8-fluoro-4- $\bar{2}$ -(4-metilfenil)etoxi $\bar{7}$ quinolina,
4,8-Bis $\bar{2}$ -(4-metilfenil)etoxi $\bar{7}$ quinolina

A uma solução de 1,2 g de hidreto de sódio em 50 ml de DMF juntamos 3,4 g de 2-(4-metilfenil)etanol, e a mistura foi agitada durante uma hora à temperatura ambiente. A seguir juntamos 4,5 g de 4-cloro-8-fluoroquinolina, a mistura foi aquecida a refluxo durante cinco horas, e a seguir arrefecida à temperatura ambiente, e deixada numa mistura de gelo e água. A fase sólida foi recolhida e seca. TLC mostrou três produtos. Estes foram separados por HPLC (silica gel, 70% pentano/30% EtOAc) originando

1,84 g de 8-fluoro-4- $\bar{2}$ -(4-metilfenil)etoxi $\bar{7}$ -quinolina (Rendimento: 26,3%; P.F. 89-90°C)

0,610 g de 4-cloro-8- $\bar{2}$ -(4-metilfenil)etoxi $\bar{7}$ quinolina (Rendimento: 8,7%; P.F. 74-75°C); e

0,450 g de 4,8-bis $\bar{2}$ -(4-metilfenil)etoxi $\bar{7}$ quinolina (Rendimento: 6,4%; P.F. 142-143°C).

Exemplo 261

4- $\bar{3}$ -(4-clorofenil)propil)-8-fluoroquinolina

Uma mistura de 3,63 g de 4-cloroquinolina e 5,3 g de ácido 5- $\bar{2}$ -(4-clorofenil)etil $\bar{7}$ barbiturico foi aquecida a 150°C durante 1 1/4 horas, para formar ácido 5- $\bar{2}$ -(4-clorofenil)etil $\bar{7}$ -5-(4-quinolinil)barbiturico. Este composto foi hidrolizado, sem isolamento, por adição de 4 g de NaOH em 40 ml de água e refluxando durante quatro horas. A mistura foi arrefecida, acidificada com HCl e refluxada durante várias horas, arrefecida, e neutralizada com NaOH diluída. O produto desejado foi extraído através de papel separador de fases e evaporado à secura. O resíduo foi absorvido sobre si-



lica gel e cromatografado sobre sílica gel usando CH_2Cl_2 . Jun-
tamos as fracções contendo o produto para obtermos 2,69 g de
material cristalino. Este foi recristalizado a partir de uma
mistura éter de petróleo/ CH_2Cl_2 para obtermos 2,35 g do pro-
duto em título. Rendimento: 39%. P.F. 97°C .

Utilidade

Patologia das Plantas

Os compostos do presente invento tem sido observado controlarem os fungos, particularmente patógenos das plantas. Quando empregados no tratamento de doenças fungicidas das plantas, os compostos são aplicados às plantas numa "quantidade fitológicamente aceitável" e inibidora da doença. O termo "inibidora da doença" e "quantidade fitológicamente aceitável", conforme aqui usado, refere-se a uma quantidade de um composto do invento a qual mata ou inibe a doença das plantas para a qual se deseja o control, mas não é significativamente tóxica para a planta. Esta quantidade geralmente de 1 a 1000 ppm, sendo preferido 10 a 500 ppm. A concentração exacta do composto necessária varia com a doença fungicida a ser controlada, o tipo de formulação empregada, o método de aplicação, as espécies particulares de plantas, as condições climáticas e análogas. Os compostos do invento podem também ser usados para proteger os cereais armazenados e outros locais sem plantas da infestação fungicida.

Testes de Estufa

Efectuamos as experiências seguidas no laboratório para determinar a eficiência fungicida dos compostos do invento.



Teste 1

Esta triagem foi usada para avaliar a eficácia dos presente compostos contra uma variedade de diferentes organismos que originam as doenças das plantas.

Os compostos, de teste foram formulados para aplicação por dissolução de 50 mg do composto em 1,25 ml do solvente. O solvente foi preparado por mistura de 50 ml de "Tween 20" com 475 ml de acetona e 475 ml de etanol. A solução solvente/composto foi diluída a 125 ml com água desionizada. A formulação resultante contém 400 ppm do produto químico em teste. Obtivemos concentrações mais baixas por diluição em série com a mistura solvente-surfactante.

Os compostos formulados em teste foram aplicados por atomização foliar. Empregamos os seguintes patógenos das plantas e as suas plantas correspondentes.

| <u>Patogene</u> | Designação nas <u>Tabelas Seguintes</u> | <u>Hospedeiro</u> |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------|
| <u>Erysiphe graminis tritici</u> (mildio em pó) | POWD MDEW | trigo |
| <u>Pyricularia oryzae</u> (ferrugem do arroz) | RICE BLAS | arroz |
| <u>Puccinia recondita tritici</u> (ferrugem da folha) | LEAF RUST | trigo |
| <u>Botrytis cinerea</u> (bolor cinzento) | GRAY | ervas |
| <u>Pseudoperonospora cubensis</u> (mildio macio) | DOWN | abóbora |
| <u>Cercospora beticola</u> (mancha da folha) | LEAF SPOT | beterraba |
| <u>Venturia inaequalis</u> (sarma da maçã) | APPL SCAB | viveiro de macieiras |
| <u>Septoria tritici</u> (pistula da folha) | LEAF BLOT | trigo |

Os compostos técnicos formulados foram atomizados sobre todas as superfícies foliares das plantas hospedeiras (ou grãos) para se concluir o ensaio final.

Vasos únicos com uma planta hospedeira, foram colocados em pedestais, elevados, rotativos numa chaminé de fumos.

As soluções de teste foram atomizadas em todas as superfícies foliares. Todos os tratamentos foram deixados secar e as plantas foram inoculadas com os patogenes apropriados dentro de 2-4 horas.

A eficiência dos compostos de teste no controlo da doença foi avaliada com a escala seguinte:

- 0 = não testada contra organismos específicos
- = 0-19% control a 400 ppm
- + = 20-89% control a 400 ppm
- ++ = 90-100% control a 400 ppm
- +++ = 90-100% control a 100 ppm

A tabela 13 dá os resultados.

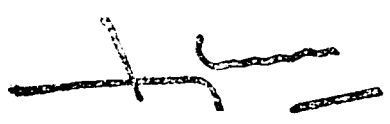


Tabela 13

| <u>EX. NO.</u> | <u>POWD MDEW</u> | <u>RICE BLAST</u> | <u>LEAF RUST</u> | <u>GRAY MOLD</u> | <u>DOWN MDEW</u> | <u>LEAF SPOT</u> | <u>APPL SCAB</u> | <u>LEAF BLOT</u> |
|----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | + | + | + | + | ++ | 0 | - | - |
| 2 | - | - | - | - | +++ | 0 | - | - |
| 3 | - | ++ | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 4 | + | + | ++ | - | ++ | 0 | - | - |
| 5 | ++ | ++ | +++ | - | +++ | 0 | - | +++ |
| 6 | ++ | + | + | + | ++ | 0 | - | - |
| 7 | + | + | +++ | - | +++ | - | - | +++ |
| 8 | + | ++ | + | - | +++ | +++ | - | + |
| 9 | + | + | + | - | +++ | - | - | - |
| 10 | ++ | +++ | +++ | - | ++ | +++ | - | +++ |
| 11 | - | ++ | +++ | - | ++ | +++ | - | - |
| 12 | + | ++ | +++ | - | ++ | +++ | - | ++ |
| 13 | - | ++ | ++ | - | ++ | - | - | - |
| 14 | - | + | + | - | +++ | +++ | - | - |
| 15 | - | + | + | - | +++ | +++ | + | - |
| 16 | - | + | + | - | +++ | +++ | - | - |
| 17 | ++ | + | ++ | - | ++ | 0 | - | - |
| 18 | + | ++ | ++ | + | ++ | 0 | - | - |
| 19 | + | ++ | ++ | - | +++ | 0 | - | - |
| 20 | + | + | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 21 | + | + | + | - | ++ | 0 | - | - |
| 22 | + | + | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 23 | + | + | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 24 | + | + | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 25 | + | + | ++ | - | +++ | 0 | - | - |
| 26 | + | + | - | - | +++ | 0 | - | - |
| 27 | + | ++ | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 28 | + | ++ | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 29 | - | + | + | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 30 | - | + | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 31 | ++ | + | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 32 | + | + | - | - | +++ | 0 | - | - |
| 33 | - | + | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 34 | + | + | ++ | - | +++ | + | - | - |
| 35 | + | + | + | - | +++ | +++ | - | - |
| 36 | + | +++ | +++ | - | +++ | +++ | - | +++ |
| 37 | + | - | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 38 | + | - | ++ | - | +++ | + | - | - |
| 39 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 40 | - | ++ | +++ | - | + | 0 | 0 | 0 |

Tabela 13

| <u>EX. NO.</u> | <u>POWD MDEW</u> | <u>RICE BLAST</u> | <u>LEAF RUST</u> | <u>GRAY MOLD</u> | <u>DOWN MDEW</u> | <u>LEAF SPOT</u> | <u>APPL SCAB</u> | <u>LEAF BLOT</u> |
|----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 41 | + | ++ | +++ | - | ++ | +++ | - | + |
| 42 | +++ | + | ++ | - | +++ | +++ | - | - |
| 43 | + | + | - | - | ++ | +++ | - | - |
| 44 | +++ | + | + | - | +++ | +++ | + | - |
| 45 | + | ++ | + | - | ++ | +++ | - | - |
| 46 | + | ++ | + | - | ++ | +++ | + | + |
| 47 | + | - | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 48 | + | + | + | - | ++ | + | - | - |
| 49 | - | + | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 50 | +++ | - | ++ | - | +++ | - | - | - |
| 51 | - | + | + | - | +++ | +++ | - | - |
| 52 | - | + | + | - | +++ | + | - | +++ |
| 53 | +++ | + | + | - | +++ | +++ | - | + |
| 54 | - | ++ | + | - | +++ | +++ | - | + |
| 55 | + | ++ | + | - | ++ | +++ | - | - |
| 56 | - | ++ | ++ | - | +++ | +++ | - | + |
| 57 | - | ++ | + | - | ++ | +++ | - | - |
| 58 | - | - | + | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 59 | + | + | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 60 | ++ | +++ | ++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 61 | - | ++ | ++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 62 | - | ++ | ++ | - | +++ | - | - | + |
| 63 | - | + | +++ | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 64 | + | - | + | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 65 | + | + | ++ | - | +++ | - | - | + |
| 66 | + | ++ | +++ | - | +++ | +++ | - | + |
| 67 | - | + | + | - | ++ | + | - | - |
| 68 | + | + | +++ | - | ++ | - | - | +++ |
| 69 | + | + | + | - | +++ | - | - | - |
| 70 | +++ | + | + | - | - | - | - | - |
| 71 | + | + | +++ | - | +++ | +++ | - | + |
| 72 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 73 | - | + | - | - | ++ | - | - | - |
| 74 | + | + | +++ | - | +++ | +++ | - | - |
| 75 | + | + | ++ | - | +++ | - | - | + |
| 76 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | - | + | +++ |
| 77 | + | + | ++ | - | +++ | - | + | - |
| 78 | + | ++ | +++ | - | +++ | +++ | - | + |
| 79 | + | ++ | ++ | - | +++ | +++ | - | + |
| 80 | + | ++ | ++ | - | +++ | + | - | - |

Tabela 13

| EX. NO. | POWD MDEW | RICE BLAST | LEAF RUST | GRAY MOLD | DOWN MDEW | LEAF SPOT | APPL SCAB | LEAF BLOT |
|---------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 81 | + | ++ | ++ | - | +++ | + | - | - |
| 82 | + | +++ | +++ | - | +++ | + | - | +++ |
| 83 | + | ++ | +++ | +++ | ++ | + | - | - |
| 84 | +++ | ++ | ++ | - | ++ | + | - | - |
| 85 | - | - | + | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 86 | - | - | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 87 | - | - | + | - | +++ | - | - | - |
| 88 | - | - | ++ | - | ++ | + | - | - |
| 89 | - | - | + | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 90 | - | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 91 | + | + | - | - | ++ | - | - | - |
| 92 | + | ++ | +++ | - | ++ | + | - | +++ |
| 93 | - | - | - | - | - | + | - | + |
| 94 | + | +++ | +++ | - | +++ | +++ | - | + |
| 95 | + | ++ | +++ | + | +++ | + | + | +++ |
| 96 | + | +++ | +++ | - | +++ | +++ | - | +++ |
| 97 | + | +++ | +++ | - | +++ | +++ | - | +++ |
| 98 | - | + | ++ | - | ++ | - | - | - |
| 99 | - | ++ | +++ | - | +++ | + | - | - |
| 100 | + | + | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 101 | +++ | - | + | - | +++ | +++ | + | - |
| 102 | + | + | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 103 | + | ++ | ++ | - | +++ | + | +++ | + |
| 104 | - | - | - | - | ++ | + | + | - |
| 105 | +++ | ++ | +++ | - | +++ | + | - | + |
| 106 | ++ | + | + | - | + | + | - | + |
| 107 | ++ | + | + | - | +++ | - | - | - |
| 108 | + | + | ++ | - | + | - | - | +++ |
| 109 | + | + | ++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 110 | - | + | ++ | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 111 | + | ++ | +++ | - | +++ | - | - | +++ |
| 112 | - | - | + | - | +++ | - | - | - |
| 113 | + | +++ | +++ | - | +++ | - | - | +++ |
| 114 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | +++ | - | +++ |
| 115 | - | + | - | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 116 | - | + | +++ | - | +++ | + | + | - |
| 117 | + | + | + | - | +++ | + | - | - |
| 118 | - | + | - | - | - | - | - | - |
| 119 | + | + | + | - | ++ | - | + | + |
| 120 | - | + | + | - | ++ | +++ | - | - |

Tabela 13

| <u>EX. NO.</u> | <u>POWD MDEW</u> | <u>RICE BLAST</u> | <u>LEAF RUST</u> | <u>GRAY MOLD</u> | <u>DOWN MDEW</u> | <u>LEAF SPOT</u> | <u>APPL SCAB</u> | <u>LEAF BLOT</u> |
|----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 121 | + | - | ++ | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 122 | - | ++ | + | - | ++ | - | - | - |
| 123 | - | + | + | - | +++ | - | - | - |
| 124 | +++ | + | + | - | - | - | - | - |
| 125 | + | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 126 | ++ | +++ | + | - | + | - | - | + |
| 127 | + | + | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 128 | - | + | + | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 129 | - | + | ++ | - | + | - | + | - |
| 130 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 131 | - | - | - | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 132 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 133 | - | + | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 134 | + | ++ | + | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 135 | - | - | - | - | +++ | - | - | + |
| 136 | + | - | - | - | +++ | - | - | - |
| 137 | + | +++ | + | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 138 | - | + | + | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 139 | + | + | + | - | ++ | - | - | - |
| 140 | + | +++ | +++ | - | +++ | +++ | + | +++ |
| 141 | - | ++ | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 142 | - | ++ | ++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 143 | ++ | ++ | +++ | - | +++ | + | - | + |
| 144 | - | + | ++ | - | +++ | + | + | - |
| 145 | - | + | + | - | +++ | + | - | - |
| 146 | - | - | - | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 147 | - | + | + | - | +++ | - | - | - |
| 148 | - | + | + | - | ++ | + | - | - |
| 149 | + | + | ++ | - | ++ | +++ | - | + |
| 150 | + | + | ++ | - | ++ | +++ | - | +++ |
| 151 | + | + | ++ | - | +++ | + | - | + |
| 152 | ++ | +++ | ++ | - | +++ | +++ | - | +++ |
| 153 | + | ++ | ++ | - | + | - | - | - |
| 154 | ++ | + | +++ | - | +++ | + | + | + |
| 155 | - | + | - | - | +++ | - | - | - |
| 156 | - | + | + | - | +++ | - | - | - |
| 157 | - | ++ | ++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 158 | + | +++ | +++ | - | +++ | + | - | +++ |
| 159 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | + | - | +++ |
| 160 | - | + | - | - | - | 0 | 0 | 0 |

Tabela 13

| <u>EX. NO.</u> | <u>POWD MDEW</u> | <u>RICE BLAST</u> | <u>LEAF RUST</u> | <u>GRAY MOLD</u> | <u>DOWN MDEW</u> | <u>LEAF SPOT</u> | <u>APPL SCAB</u> | <u>LEAF BLOT</u> |
|----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 161 | + | + | - | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 162 | + | + | ++ | - | +++ | - | - | - |
| 163 | ++ | + | +++ | - | ++ | +++ | - | - |
| 164 | - | + | + | + | ++ | + | - | - |
| 165 | + | ++ | ++ | - | +++ | +++ | + | - |
| 166 | + | + | + | - | +++ | - | - | + |
| 167 | + | - | - | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 168 | + | ++ | ++ | - | +++ | - | - | - |
| 169 | + | ++ | + | - | ++ | - | - | - |
| 170 | + | + | ++ | - | + | - | - | - |
| 171 | - | + | + | - | + | + | - | + |
| 172 | + | + | + | - | + | - | - | - |
| 173 | + | + | ++ | - | +++ | +++ | - | + |
| 174 | + | + | ++ | - | +++ | - | - | + |
| 175 | + | + | +++ | - | +++ | - | - | + |
| 176 | + | + | + | - | ++ | + | - | - |
| 177 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 178 | - | + | ++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 179 | - | - | - | - | ++ | + | + | - |
| 180 | ++ | + | - | - | ++ | + | - | + |
| 181 | + | + | + | - | +++ | 0 | - | - |
| 182 | - | + | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 183 | - | ++ | ++ | - | +++ | + | + | - |
| 184 | - | + | ++ | - | ++ | - | - | - |
| 185 | - | + | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 186 | - | - | + | - | +++ | + | - | + |
| 187 | - | + | + | - | +++ | - | - | - |
| 188 | - | ++ | + | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 189 | - | + | + | - | + | - | - | - |
| 190 | - | + | +++ | - | - | - | - | - |
| 191 | - | + | ++ | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 192 | - | - | ++ | - | +++ | - | - | + |
| 193 | - | - | + | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 194 | + | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 195 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 196 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 197 | +++ | +++ | +++ | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 198 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 199 | ++ | ++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 200 | +++ | +++ | +++ | - | + | + | + | +++ |

Tabela 13

| <u>EX. NO.</u> | <u>POWD MDEW</u> | <u>RICE BLAST</u> | <u>LEAF RUST</u> | <u>GRAY MOLD</u> | <u>DOWN MDEW</u> | <u>LEAF SPOT</u> | <u>APPL SCAB</u> | <u>LEAF BLOT</u> |
|----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 201 | +++ | + | +++ | - | +++ | +++ | + | +++ |
| 202 | +++ | + | ++ | - | ++ | + | - | + |
| 203 | + | +++ | +++ | - | ++ | + | + | ++ |
| 204 | + | - | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 205 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 206 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 207 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | + | + | +++ |
| 208 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | + | - | + |
| 209 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | +++ | + | +++ |
| 210 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | + | - | +++ |
| 211 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | +++ | - | +++ |
| 212 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | - | +++ | +++ |
| 213 | + | ++ | ++ | - | +++ | - | + | + |
| 214 | + | +++ | + | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 215 | - | + | + | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 216 | ++ | ++ | ++ | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 217 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 218 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 219 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | + | + | + |
| 220 | ++ | + | ++ | - | ++ | - | + | - |
| 221 | + | - | +++ | - | +++ | +++ | + | +++ |
| 222 | + | + | +++ | - | +++ | + | +++ | +++ |
| 223 | ++ | +++ | +++ | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 224 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 225 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 226 | + | - | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 227 | - | + | + | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 228 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | + | +++ | +++ |
| 229 | + | +++ | ++ | - | +++ | - | - | + |
| 230 | ++ | - | + | - | - | - | - | - |
| 231 | + | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 232 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 233 | + | ++ | ++ | - | + | - | - | + |
| 234 | + | + | ++ | - | + | + | - | + |
| 235 | + | ++ | ++ | - | + | - | - | - |
| 236 | +++ | - | + | - | - | - | - | - |
| 237 | ++ | ++ | + | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 238 | +++ | +++ | +++ | + | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 239 | +++ | ++ | ++ | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 240 | - | + | ++ | - | - | 0 | 0 | 0 |

Tabela 13

| <u>EX. NO.</u> | <u>POWD MDEW</u> | <u>RICE BLAST</u> | <u>LEAF RUST</u> | <u>GRAY MOLD</u> | <u>DOWN MDEW</u> | <u>LEAF SPOT</u> | <u>APPL SCAB</u> | <u>LEAF BLOT</u> |
|----------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 241 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 242 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 243 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 244 | + | ++ | + | - | + | - | - | + |
| 245 | + | ++ | ++ | - | ++ | - | - | - |
| 246 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | + | +++ | +++ |
| 247 | ++ | +++ | +++ | - | + | - | - | +++ |
| 248 | + | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 249 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 250 | - | - | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 251 | - | + | - | - | + | - | - | - |
| 252 | ++ | ++ | +++ | - | ++ | - | + | + |
| 253 | +++ | ++ | +++ | - | ++ | + | +++ | + |
| 254 | ++ | ++ | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 255 | + | +++ | +++ | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 256 | +++ | +++ | +++ | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 257 | +++ | + | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 258 | ++ | +++ | ++ | - | ++ | + | - | + |
| 259 | + | +++ | +++ | + | +++ | - | +++ | +++ |
| 260 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | + | - | +++ |
| 261 | + | + | +++ | - | + | - | + | + |
| 262 | - | ++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 263 | + | + | + | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 264 | - | - | + | - | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 265 | - | ++ | ++ | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 266 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 267 | ++ | +++ | ++ | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 268 | + | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 269 | ++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 270 | - | + | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 271 | - | +++ | + | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 272 | - | + | - | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 273 | + | ++ | + | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 274 | ++ | ++ | ++ | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 275 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 276 | +++ | - | + | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 277 | ++ | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 278 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 279 | - | ++ | ++ | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 280 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |

Tabela 13

| <u>EX.</u> <u>NO.</u> | <u>POWD</u> <u>MDEW</u> | <u>RICE</u> <u>BLAST</u> | <u>LEAF</u> <u>RUST</u> | <u>GRAY</u> <u>MOLD</u> | <u>DOWN</u> <u>MDEW</u> | <u>LEAF</u> <u>SPOT</u> | <u>APPL</u> <u>SCAB</u> | <u>LEAF</u> <u>BLOT</u> |
|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 281 | + | +++ | + | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 282 | - | + | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 283 | + | + | ++ | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 284 | - | +++ | ++ | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 285 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 286 | + | - | + | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 287 | - | - | + | - | ++ | 0 | 0 | 0 |
| 288 | - | + | - | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 289 | + | ++ | ++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 290 | - | +++ | + | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 291 | +++ | +++ | +++ | - | +++ | 0 | 0 | 0 |
| 292 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 293 | - | - | ++ | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 294 | - | - | - | - | - | 0 | 0 | 0 |
| 295 | + | + | + | - | ++ | 0 | 0 | 0 |



Testes de Campo

Os compostos seleccionados foram testados no campo contra uma variedade de patogenes das plantas. A tabela seguinte apresenta patogenes contra os quais os compostos do invento apresentam actividade nestes testes.

Tabela 14

| COMPOSTO | | |
|----------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>EX. No.</u> | <u>Cereal</u> | <u>Patogene</u> |
| 2 | cevada | <u>Pyrenophora teres</u> |
| | batata | <u>Phytophthora infestans</u> |
| | tomate | <u>Phytophthora infestans</u> |
| 5 | cevada | <u>Pyrenophora teres</u> <u>Rhynchosporium secalis</u> |
| | pepino | <u>Sphaerotheca fugilinea</u> |
| | uvas | <u>Plasmopara viticola</u> |
| | batata | <u>Phytophthora infestans</u> |
| | colza | <u>Alternaria brassica</u> |
| | tomate | <u>Phytophthora infestans</u> |
| | 10 | cevada |
| pepino | | <u>Sphaerotheca fuliginea</u> |
| trigo | | <u>Pseudocercospora herpotri-</u> <u>choides</u> <u>Erysiphe graminis tritici</u> |
| uva | | <u>Plasmopara viticola</u> |
| 159 | | cevada |
| | uvas | <u>Plasmopara viticola</u> |
| | milho | <u>Puccinia recondita</u> |
| 173 | uvas | <u>Plasmopara viticola</u> |
| 200 | cevada | <u>Rhynchosporium secalis</u> <u>Pyrenophora teres</u> <u>Erysiphe graminis hordei</u> |
| | pepinos | <u>Sphaerotheca fuliginea</u> |
| | trigo | <u>Pseudocercospora herpo-</u> <u>trichoides</u> <u>Erysiphe graminis tritici</u> |

Tabela 14 (cont.)

COMPOSTO

| <u>EX. No.</u> | <u>Cereal</u> | <u>Patogene</u> |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------------|
| 212 | maçã | <u>Podosphaera leucotricha</u> |
| | cevada | <u>Pyrenophora teres</u> |
| | uvas | <u>Uncinula necator</u> |
| | | <u>Plasmopara viticola</u> |
| | colza | <u>Alternaria brassica</u> |
| | arroz | <u>Piricularia oryzae</u> |
| | 212 | cevada |
| | | <u>Pyrenophora teres</u> |
| | | <u>Erysiphe graminis hordei</u> |
| pepino | | <u>Sphaerotheca fuliginea</u> |
| trigo | | <u>Pseudocercospora herpotrichoides</u> |
| | <u>Erysiphe graminis tritici</u> | |
| 219 | cevada | <u>Rhynchosporium secalis</u> |
| | | <u>Pyrenophora teres</u> |
| | | <u>Erysiphe graminis hordei</u> |
| | pepino | <u>Sphaerotheca fuliginea</u> |
| | trigo | <u>Pseudocercospora herpotrichoides</u> |
| | | <u>Erysiphe graminis tritici</u> |
| | beterraba | <u>Erysiphe sp.</u> |

Combinações

Os patógenos de doenças fungicidas são conhecidos por desenvolverem resistência a fungicidas. Quando as estirpes resistentes a um fungicida se desenvolvem, torna-se necessário aplicar maiores e maiores quantidades do fungicida para obter os resultados desejados. Para retardar o desenvolvimento da resistência a novos fungicidas, é desejável aplicar os novos fungicidas em combinação com outros fungicidas. O uso de um produto de combinação também permite que seja ajustado o espectro de actividade do produto.

Por consequência, outro aspecto do invento é uma combinação fungicida compreendendo pelo menos 1% em peso de um composto de fórmula (1) em combinação com um segundo fungicida.

As classes de fungicidas contempladas a partir dos quais o segundo fungicida pode ser seleccionado, incluem:

1) Azoles N-substituídos, por exemplo propiconazol, triademefon, flusilazol, diniconazol, etiltrianol, niclobutanil, e procloraz;

2) pirimidinas, tal como fenarimol e nuarimol;

3) morfólinas, tal como fenpropimorfo e tridemorfa;

4) piperazinas, tal como triforina; e

5) piridina, tal como pirifenox;

Os fungicidas nestas cinco classes funcionam todos por inibição de biosíntese de esterol. Classes adicionais



nais de fungicidas contemplados, os quais têm outros mecanismos de acção, incluem:

- 6) ditiocarbamatos, tal como manob e mancozeb;
- 7) ftalimidias, tal como captafol;
- 8) isoftalonitritos, tal como clorotalonil;
- 9) dicarboximidias, tal como iprodiona;
- 10) benzimidazóis, tal como benomil e carbendazim;
- 11) 2-aminopirimidinas, tal como etirimol;
- 12) carboxamidas, tal como carboxin; e
- 13) dinitrofenóis, tal como dinocap.

As combinações fungicidas do invento contêm pelo menos 1%, ordinariamente 20 a 80%, e mais tipicamente 50 a 75% em peso de um composto de fórmula (1).

Testes de combinação

Os compostos seleccionados foram testados na estufa em combinação com outros fungicidas conhecidos contra vários patógenos das plantas. Os resultados são apresentados nas Tabelas 15 e 16. Nas tabelas, o tempo dado sob "Tempo em horas" é o número de horas que medeia entre o tratamento e a inoculação. Um tempo negativo indica que o patógeno foi inoculado antes do tratamento. Em tais casos, testamos a actividade curativa. Um tempo positivo indica que as plantas



foram tratadas antes de serem inoculadas com o patogene. Em tais casos, testamos a actividade protectora ou residual. Os compostos foram formulados e aplicados como atomização foliar como no Teste 1. Os resultados foram avaliados numa escala graduada de 1-9. Estas graduações representam a seguinte percentagem de control da doença:

1 = 0-19%, 2 = 20-29%, 3 = 30-39%, 4 = 40-59%, 5 = 60-74%,
6 = 75-89%, 7 = 90-96%, 8 = 97-99%, e 9 = 100%.

TABELA 15

MILDIO MACIO DA ABÓBORA

| COMPOSTO 1 MAIS COMPOSTO 2 | TEMPO EM HORAS | CAUDAL CMPD1 EM PPM | CAUDAL CMPD2 EM PPM | RESULTADOS |
|----------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|------------|
| Ex. 5 | 4 | 48,00 | | 8,0 |
| | | 24,00 | | 7,5 |
| | | 12,00 | | 7,0 |
| | | 6,00 | | 1,0 |
| nuarimol | 4 | 2,00 | | 1,0 |
| | | 1,00 | | 1,0 |
| | | 0,50 | | 1,0 |
| | | 0,25 | | 1,0 |
| | | | | |
| nuarimol+Ex. 5 | 4 | 2,00 | 48,00 | 8,5 |
| | | 1,00 | 24,00 | 7,5 |
| | | 0,50 | 12,00 | 5,0 |
| | | 0,25 | 6,00 | 1,0 |
| | | | | |

TABELA 16

MILDIO MACIO DA ABÓBORA

| | | | | |
|----------------|---|-------|-------|-----|
| Ex. 5 | 4 | 48,00 | | 6,0 |
| | | 24,00 | | 5,0 |
| | | 12,00 | | 1,0 |
| | | 6,00 | | 1,0 |
| nuarimol | 4 | 2,00 | | 9,0 |
| | | 1,00 | | 8,0 |
| | | 0,50 | | 7,0 |
| | | 0,25 | | 6,0 |
| nuarimol+Ex. 5 | 4 | 2,00 | 48,00 | 9,0 |
| | | 1,00 | 24,00 | 9,0 |
| | | 0,50 | 12,00 | 8,0 |
| | | 0,25 | 6,00 | 6,0 |



Utilidade Insecticida e Vermicida

Os compostos do invento são também úteis para o controlo de insectos e vermes. Portanto, o presente invento também é dirigido a um método para inibição de um insecto ou verme o qual compreende a aplicação ao local do insecto ou verme de uma quantidade, inibidora do insecto ou verme, de um composto de fórmula (1).

Os compostos do invento apresentam actividade contra um número de insectos e vermes. Mais especificamente, os compostos apresentam actividade contra afideo do melão, o qual é um membro da ordem Homoptera de insectos. Outros membros da Homoptera incluem pulgas de folhas, pulgas das plantas, "pislla" da pera, rebentos ladrão da macieira, insectos da casca, moscas brancas, percevejos cuspideiros bem como numerosas outras espécies hospedeiras afideas especificas.

Também tem sido observada actividade contra tritus das estufas, os quais são membros da ordem de Thysanoptera. Os compostos também apresentam actividade contra lagarta dos cereais do Sul, a qual é um membro da ordem dos insectos Lepidoptera. Outros membros tipicos desta ordem são traça da maçã, agrotis, traça da roupa, pevilhão da India, roladores das folhas, lagarta do ouvido do milho, teredo do milho Europeu, lagarta de couve, lagarta de determinado género de borboleta da couve, casulo da lagarta do algodão, bicho de cesto, lagarta da tenda oriental, lagarta entrançada da grama e lagarta dos cereais de Outono.

Espécies representativas de vermes com os quais se contempla que o presente invento pode ser praticado incluem os listados a seguir.

FAMILIA

NOME CIENTIFICO

NOME VULGAR

ACARIDAE

| | |
|---------------------------------|----------------|
| <u>Aleurobius farinae</u> | verme do Bolbo |
| <u>Rhizoglyphus echinopus</u> | |
| <u>Rhizoglyphus elongatus</u> | |
| <u>Rhizoglyphus rhizophagus</u> | |
| <u>Rhizoglyphus sagittatae</u> | |
| <u>Rhizoglyphus tarsalis</u> | |

ERIOPHYIDAE

| | |
|------------------------------|--------------------------------------|
| <u>Abacarus farinae</u> | verme da ferrugem do cereal |
| <u>Aceria brachytarsus</u> | |
| <u>Acalitus essigi</u> | verme das bagas vermelhas |
| <u>Aceria ficus</u> | |
| <u>Aceria fraaxinivorus</u> | |
| <u>Aceria granati</u> | |
| <u>Aceria parapopuli</u> | |
| <u>Eriophyes sheldoni</u> | verme do botão dos citrinos |
| <u>Aceria tulipae</u> | |
| <u>Aculus carnutus</u> | verme do pessego prata |
| <u>Aculus schlechtendali</u> | verme da ferrugem da maçã |
| <u>Colomerus vitis</u> | verme erinem das uvas |
| <u>Eriophyes convolvens</u> | |
| <u>Eriophyes insidiosus</u> | |
| <u>Eriophyes malifoliae</u> | |
| <u>Eriophyes padi</u> | |
| <u>Eriophyes pruni</u> | |
| <u>Epitrimerus pyri</u> | verme da pústula da folha da pereira |
| <u>Eriophyes ramosus</u> | |

| <u>FAMILIA</u> | <u>NOME CIENTIFICO</u> | <u>NOME VULGAR</u> |
|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| | <u>Eriophyes sheldoni</u> | verme do botão dos citrinos |
| | <u>Eriophyes ribis</u> | |
| | <u>Phyllocoptes gracilis</u> | verme de bagas secas |
| | <u>Phyllocoptruta oleivora</u> | verme da ferragem dos citrinos |
| | <u>Phytoptus ribis</u> | |
| | <u>Trisetacus pini</u> | |
| | <u>Vasates amygdalina</u> | |
| | <u>Vasates eurynotus</u> | |
| | <u>Vasates quadripedes</u> | verme da galha dos carvalhos |
| | <u>Vasates schlechtendali</u> | |
| | | |
| EUPODIDAE | | |
| | <u>Penthaleus major</u> | verme dos cereais de Inverno |
| | <u>Linopodes spp.</u> | |
| | | |
| NALEPELLIDAE | | |
| | <u>Phyllocoptella avellanae</u> | verme do botão de avelã |
| | | |
| PENTHALEIDAE | | |
| | <u>Halotydeus destrutor</u> | |
| | | |
| PYEMOTIDAE | | |
| | <u>Pyemotes tritici</u> | verme de sarna da palha |
| | <u>Siteroptes cerealium</u> | |
| | | |
| TARSONEMIDAE | | |
| | <u>Polyphagotarsonemus latus</u> | verme amplo |
| | <u>Steneotarsonemus pallidus</u> | verme de ciclame |

| <u>FAMILIA</u> | <u>NOME CIENTIFICO</u> | <u>NOME VULGAR</u> |
|----------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| TENUIPALPIDAE | | |
| | <u>Brevipalpus californicus</u> | |
| | <u>Brevipalpus obovatus</u> | verme de alfeneiro |
| | <u>Brevipalpus lewisi</u> | verme chato dos citrinos |
| | <u>Dolichotetranychus floridanus</u> | verme da aranha do ananás |
| | <u>Tenuipalpes granati</u> | |
| | <u>Tenuipalpes pacificus</u> | |
| TETRANYCHIDAE | | |
| | <u>Bryobia arborea</u> | |
| | <u>Bryobia practiosa</u> | verme do trevo |
| | <u>Bryobia rubrioculus</u> | verme castanho |
| | <u>Eotetranychus coryli</u> | |
| | <u>Eotetranychus hicoriae</u> | verme de noqueira queimada |
| | <u>Eotetranychus lewisi</u> | |
| | <u>Eotetranychus sexmaculatus</u> | verme da aranha com 6 manchas |
| | <u>Eotetranychus willametti</u> | |
| | <u>Eotetranychus banksi</u> | verme de citrinos do texas |
| | <u>Oligonychus ilicis</u> | verme vermelho do sul |
| | <u>Oligonychus pratensis</u> | verme da erva |
| | <u>Oligonychus ununguis</u> | verme da aranha do abeto |
| | <u>Panonychus citri</u> | verme vermelho dos citrinos |
| | <u>Panonychus ulmi</u> | verme vermelho Europeu |
| | <u>Paratetranychus modestus</u> | |
| | <u>Paratetranychus pratensis</u> | |
| | <u>Paratetranychus viridis</u> | |
| | <u>Petrobia latens</u> | verme castanho do trigo |

FAMILIA

NOME CIENTIFICO

NOME VULGAR

| | |
|------------------------------------|------------------------------|
| <u>Schizotetranychus celarius</u> | verme da aranha do Bamboo |
| <u>Schizotetranychus pratensis</u> | |
| <u>Tetranychus canadensis</u> | verme da aranha de 4 manchas |
| <u>Tetranychus cinnabarinus</u> | verme vermin da aranha |
| <u>Tetranychus mcdanieli</u> | verme da aranha McDaniel |
| <u>Tetranychus pacificus</u> | verme da aranha do Pacifico |
| <u>Tetranychus schoenei</u> | verme da aranha Schoene |
| <u>Tetranychus urticae</u> | verme da aranha de 2 manchas |
| <u>Tetranychus turkestanii</u> | verme da aranha do morango |
| <u>Tetranychus desertorum</u> | verme da aranha do deserto |



Os compostos são úteis para reduzir as populações de insectos e vermes, e são usados num método de inibição de uma população de insectos ou vermes o qual compreende a aplicação ao local do insecto ou aracnideo de uma quantidade efectiva inactivadora do insecto ou verme de um composto de fórmula (1). O "local" dos insectos ou vermes é um termo aqui usado para referir o ambiente no qual os insectos ou vermes vivem ou onde os seus ovos estão presentes, incluindo o ar que os circunda, a comida que com um, ou os objectos com que contactam. Por exemplo, os insectos ou vermes que ingerem as plantas, podem ser controlados por aplicação do composto activo a partes das plantas, que os insectos ou vermes comem, particularmente a folhagem. É admitido que os compostos podem também ser úteis para proteger os textéis, papel, cereal armazenado, ou sementes por aplicação de um composto activo a cada substância. O termo "inibidor de um insecto ou verme" refere-se a uma diminuição nos números de insectos ou vermes vivos; ou uma diminuição dos ovos dos insectos ou vermes viáveis. A extensão da redução conseguida por um composto depende, claro está, do ritmo de aplicação do composto, do composto particular usado, e das espécies insecto ou verme objectivo. Devemos usar pelo menos uma quantidade inactivadora do insecto ou verme. Os termos "quantidade-inactivadora do insecto" e "quantidade-inactivadora do verme" são usados para descrever a quantidade, que é suficiente para originar uma redução mensurável na população tratada de insectos e vermes, geralmente, usamos uma quantidade na gama de cerca de 1 a cerca de 1000 ppm.

Numa execução preferida, o presente invento é dirigido a um método para inibição dos vermes o qual compreende a aplicação a uma planta de uma quantidade inactivadora efectiva, dos vermes de um composto de fórmula (1) de acordo com o presente invento.

Triagem de Vermes/insectos

Os compostos dos Exemplos 1-295 foram testados para a sua actividade vermícida e insecticida na triagem vermes/insectos seguinte.

Cada composto de teste foi formulado por dissolução do composto numa mistura de acetona/álcool (50:50) contendo 23 g de "TOXIMUL R" (mistura de sulfonato/emulsificante não iónico) e 13 g de "TOXIMULS" (mistura de sulfonato/emulsificante não iónico) por litro. Estas misturas foram a seguir diluídas com água para obtermos as concentrações indicadas.

Vermes de aranhas de duas manchas (Tetranychus urticae Koch) e afídeos do melão (Aphis gossypii Glover) foram introduzidos nos cotilédones da abóbora e deixados estabelecer em ambos os lados da folha. Outras plantas no mesmo pote de tratamento foram deixados não infestadas. As folhas foram a seguir atomizadas com 5 ml de solução de teste usando um atomizador DeVilbiss a 10 psi. Ambos os lados das folhas foram cobertos até acabar, e a seguir deixadas secas durante uma hora. Duas folhas não infestadas foram a seguir extirpadas e colocadas num prato Petri contendo lagartas de cereais do Sul (Spodoptera eridania Cramer).

Após períodos de exposição padrão, avaliámos a percentagem de mortalidade.

Os resultados são apresentados na Tabela 17, onde usamos as abreviaturas seguintes.

CRW refere-se a lagarta da raiz do milho

SAW refere-se a lagarta dos cereais do Sul

SM refere-se a vermes de aranha com duas manchas

MA refere-se a afídeos do melão.

TABELA 17
TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resul- tados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resulta- dos SAW % | Resul- tados SM % | Resul- tados MA % |
|--------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 12,00 | 0 | 200 | 100 | 0 | 0 |
| 9 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 24,00 | 60 | 400 | 100 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 80 | 0 | 0 |
| 12 | 24,00 | 40 | 400 | 100 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 21 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 22 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 23 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 25 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 26 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 27 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 28 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 29 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 30 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 31 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |

TABELA 17

TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resul- tados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resulta- dos SAW % | Resul- tados SM % | Resul- tados MA % |
|--------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 32 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 33 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 34 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 35 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 36 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 37 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 38 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 39 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 40 | 24,00 | 100 | 400 | 80 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 41 | 24,00 | 0 | 400 | 40 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 80 | 0 | 0 |
| 42 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 43 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 44 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 45 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 46 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 47 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 48 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 49 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 50 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 51 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 20 | 0 | 0 |

TABELA 17

TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resultados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resultados SAW % | Resultados SM % | Resultados MA % |
|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 52 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 53 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 54 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 55 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 56 | 24,00 | 0 | 400 | 80 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 100 | 0 | 0 |
| 57 | 12,00 | 0 | 200 | 40 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 50 | 0 | 0 |
| 58 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 59 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 60 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 61 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 62 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 63 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 64 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 60 | 0 | 0 |
| 65 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 66 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 67 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 68 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 69 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 70 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 71 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 60 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 72 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 73 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 74 | 12,00 | 0 | 200 | 20 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 75 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 76 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 90 | 0 | 0 |
| 77 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |

TABELA 17

TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex. No. | Ritmo CRW PPM | Resultados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resultados SAW % | Resultados SM % | Resultados MA % |
|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 78 | 12,00 | 0 | 200 | 20 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 20 | 0 | 0 |
| 79 | 12,00 | 0 | 200 | 10 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 60 | 0 | 0 |
| 80 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 81 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 82 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 83 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 84 | 12,00 | 0 | 200 | 10 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 85 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 86 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 87 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 88 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 89 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 90 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 100 | 80 | 80 |
| 91 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 92 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 93 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 94 | 12,00 | 100 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 95 | 12,00 | 0 | 200 | 20 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 40 | 0 | 0 |
| 96 | 12,00 | 0 | 200 | 100 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 100 | 0 | 0 |
| 97 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 98 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 99 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 100 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 101 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |

TABELA 17
 TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resul- tados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resulta- dos SAW % | Resul- tados SM % | Resul- tados MA % |
|--------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 102 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 50 | 0 | 0 |
| 103 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 104 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 60 | 0 | 0 |
| 105 | 12,00 | 0 | 200 | 30 | 100 | 80 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 50 |
| 106 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 107 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 108 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 109 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 110 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 111 | 12,00 | 0 | 200 | 20 | 90 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 20 | 80 | 0 |
| 112 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 113 | 12,00 | 0 | 200 | 100 | 40 | 0 |
| | 24,00 | 100 | 400 | 70 | 0 | 0 |
| 114 | 24,00 | 0 | 400 | 70 | 100 | 30 |
| 115 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 116 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 117 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 118 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 119 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 120 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 121 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 122 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 123 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 124 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |

TABELA 17
TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resultados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resultados SAW % | Resultados SM % | Resultados MA % |
|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 125 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 126 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 127 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 128 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 129 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 130 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 131 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 132 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 133 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 134 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 135 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 136 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 137 | 24,00 | 0 | 400 | 100 | 80 | 80 |
| 138 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 139 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 140 | 24,00 | 0 | 400 | 60 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 141 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 142 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 143 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 144 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 145 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |

TABELA 17

TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resultados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resultados SAW % | Resultados SM % | Resultados MA % |
|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 146 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 147 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 148 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 149 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 150 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 151 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 152 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 153 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 154 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 155 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 156 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 157 | 24,00 | 0 | 400 | 100 | 80 | 0 |
| 158 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 159 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 160 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 161 | 24,00 | 40 | 400 | 0 | 0 | 80 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 162 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 163 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 164 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 165 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 166 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 167 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 168 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 169 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 170 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 171 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |

TABELA 17

TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resul- tados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resulta- dos SAW % | Resul- tados SM % | Resul- tados MA % |
|--------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 172 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 173 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 174 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 175 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 176 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 177 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 100 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 178 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 179 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 180 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 181 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 182 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 183 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 184 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 185 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 186 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 187 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 188 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 189 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 190 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 191 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 192 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 193 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 194 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 195 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 196 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 100 | 100 |
| 197 | 24,00 | 0 | 400 | 80 | 90 | 80 |

TABELA 17
TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex. No. | Ritmo CRW PPM | Resultados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resultados SAW % | Resultados SM % | Resultados MA % |
|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 198 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 90 | 80 |
| 199 | 24,00 | 100 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 200 | 24,00 | 0 | 400 | 50 | 100 | 100 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 100 | 100 |
| 201 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 80 | 100 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 80 | 100 |
| 202 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 203 | 12,00 | 0 | 200 | 10 | 0 | 100 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 90 |
| 204 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 100 | 0 | 50 |
| 205 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 206 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 207 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 208 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 10 | 10 |
| 209 | 12,00 | 0 | 200 | 10 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 100 | 0 | 40 |
| 210 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 211 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 10 | 40 |
| 212 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 213 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 214 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 215 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 100 | 100 |
| 216 | 24,00 | 100 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 217 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 218 | 24,00 | 0 | 400 | 100 | 0 | 0 |
| 219 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 220 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 221 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 90 | 80 |
| | 12,00 | 40 | 200 | 0 | 90 | 90 |
| 222 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 40 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 50 |
| 223 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 100 |
| | 12,00 | 80 | 200 | 0 | 0 | 80 |
| 224 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 225 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |

TABELA 17
TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resultados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resultados SAW % | Resultados SM % | Resultados MA % |
|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 226 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 227 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 228 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 80 |
| 229 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 50 | 50 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 230 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 100 | 90 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 80 | 0 |
| 231 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 90 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 40 | 50 |
| 232 | 24,00 | 0 | 400 | 30 | 80 | 40 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 100 | 70 |
| 233 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 100 | 50 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 80 | 80 |
| 234 | 12,00 | 0 | 200 | 60 | 50 | 50 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 30 | 100 |
| 235 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 50 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 80 | 0 | 0 |
| 236 | 24,00 | 40 | 400 | 0 | 0 | 30 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 237 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 100 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 238 | 24,00 | 0 | 400 | 100 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 100 | 100 |
| 239 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 240 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 241 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 242 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 243 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 244 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 40 |
| 245 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 246 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |



TABELA 17
TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resultados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resultados SAW % | Resultados SM % | Resultados MA % |
|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 247 | 24,00 | 0 | 400 | 50 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 20 | 90 | 0 |
| 248 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 249 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 250 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 251 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| 252 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 90 | 100 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 90 | 100 |
| 253 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 100 | 100 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 100 | 90 |
| 254 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 255 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 256 | 24,00 | 100 | 400 | 100 | 0 | 0 |
| 257 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 258 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 90 | 100 |
| 259 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 80 | 80 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 100 | 90 |
| 260 | 24,00 | 40 | 400 | 40 | 0 | 0 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 100 | 100 | 100 |
| 261 | 24,00 | 100 | 400 | 80 | 50 | 100 |
| | 12,00 | 0 | 200 | 100 | 90 | 100 |
| 262 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 100 | 100 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 100 | 100 |
| 263 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 264 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 265 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 266 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 267 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 40 | 20 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 100 | 100 |
| 268 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 80 | 0 |
| 269 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | | 30 |
| | 24,00 | 40 | 400 | 0 | 0 | 0 |

TABELA 17
TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resultados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resultados SAW % | Resultados SM % | Resultados MA % |
|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 270 | 12,00 | 0 | 200 | 20 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 80 | 0 |
| 271 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 272 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 20 | 0 |
| 273 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 274 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 100 | 100 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 100 |
| 275 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 90 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 60 | 100 |
| 276 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 60 | 80 |
| 277 | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 278 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 60 | 90 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 100 | 0 | 0 |
| 279 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 80 |
| 280 | 12,00 | 0 | 200 | 60 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 281 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 282 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 283 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 80 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 80 | 0 |
| 284 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 285 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 40 | 80 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 286 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 287 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 80 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 288 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 289 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |



TABELA 17
TRIAGEM VERMES/INSECTOS

| Composto Ex.No. | Ritmo CRW PPM | Resultados CRW % | Ritmo SAW SM & MA PPM | Resultados SAW % | Resultados SM % | Resultados MA % |
|--------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 290 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 80 | 80 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 291 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 100 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 292 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 30 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 293 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 294 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |
| 295 | 12,00 | 0 | 200 | 0 | 0 | 0 |
| | 24,00 | 0 | 400 | 0 | 0 | 0 |

Ensaio de campo

A 4-2-4-(t-butil)fenil7etoxi7-8-fluoroquinolina (Exemplo 221) foi avaliada num número de ensaios de campo. A tabela seguinte assinala as plantas hospedeiras nas quais foi testado e as espécies de pestes contra as quais apresentam actividade.

TABELA 18

| <u>HOSPEDEIRO</u> | <u>PESTE</u> |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| alfalfa (enzema) | afideo da ervilha, pulga da folha da batateira, percevejos embaciado das plantas, lagarta verde do trevo |
| maçãs | vermes, afideo da maçã, verme vermelho Europeu, afideo verda da pera, pulga branca da maçã, verme da ferrugem da maçã, afideo róseo da maçã |
| azaleas | trifus |
| feijão, fava ampla | afideo do feijão |
| broccoli | verme da aranha de duas manchas |
| algodão | afideo do algodão |
| uvas (Europeias) | trifus das uvas, pulga da folha da videira |
| lúpulos | afideo do lúpulo Dawson |
| ervilha, jardim (Inglês) | afideo da ervilha |
| noz pecan | afideo da chicória amarela |



TABELA 18 (Cont.)

| <u>HOSPEDEIRO</u> | <u>PESTE</u> |
|-------------------|----------------------|
| alfeneiro | trifus |
| beterraba | afideo verde da pera |
| trigo | afideo do trigo |



Composições

Os compostos deste invento são aplicados na forma de composições que são execuções importantes do invento, e que compreendem um composto deste invento e um suporte inerte fitologicamente aceitável. As composições ou são formulações concentradas que são dispersas em água para aplicação, ou são formulações em pó ou grânulares que são aplicadas sem tratamento adicional. As composições são preparadas de acordo com processos e fórmulas que são convencionais na arte da química agrícola, mas que são novos e importantes por causa da presença neles dos compostos deste invento. Será dada alguma descrição da formulação das composições, para assegurar no entanto que os químicos agrícolas podem preparar prontamente qualquer composição desejada.

As dispersões nas quais os compostos são aplicados são principalmente suspensões ou emulsões aquosas preparadas a partir de formulações aquosas dos compostos. Tais formulações solúveis em água, suspensáveis em água ou emulsionáveis ou são sólidos normalmente conhecidos como pós molháveis, ou líquidos normalmente conhecidos como concentrados emulsionáveis ou suspensões aquosas. Os pós molháveis, que podem ser compactados para formar grânulos dispersíveis em água, compreendem uma mistura íntima do composto activo, num suporte inerte e surfactantes. A concentração do composto activo vai normalmente de cerca de 10% a cerca de 70% em peso. O suporte inerte é normalmente escolhido entre as argilas atapulgite, as argilas montmorilonite, as terras de diatomáceas, ou os silicatos purificados. Os surfactantes efectivos compreendem de cerca de 0,5% a cerca de 10% do pó molhável, são observados entre as linlains sulfonadas, os naftalenosulfonatos condensados, os naftalenosulfonatos, os alquilbenzenosulfonatos, os alquil sulfatos, e surfactantes não iónicos tal como aductos de óxido de etileno de alquilfenóis.

Os concentrados emulsionáveis dos compos-



tos compreendem uma concentração conveniente de um composto, tal como de cerca de 50 a cerca de 500 gramas por litro de liquido, equivalente a cerca de 10% a cerca de 50%, dissolvido num suporte inerte o qual é ou um solvente miscível em água ou uma mistura de um solvente orgânico imiscível em água e emulsificantes. Os solventes orgânicos úteis incluem aromáticos especialmente os xilenos, e as fracções petrolíferas, especialmente as fracções petrolíferas naftalénicas e olefinicas de alto ponto de ebulição tal como nafta aromática pesada. Outros solventes orgânicos podem também ser usados, tal como solventes terpênicos incluindo derivados rosina, cetonas alifáticas tal como ciclohexanona, e alcóois complexos tal como 2-etoxietanol.

Emulsificantes apropriados para concentrados emulsificantes são escolhidos entre surfactantes não iónicos convencionais, tal como os acima mencionados.

As suspensões aquosas compreendem suspensões de compostos deste invento insolúveis em água, dispersos num veiculo aquoso a uma concentração na gama de cerca de 5% a cerca de 50% em peso. As suspensões são preparadas por moagem fina do composto, e misturando-a vigorosamente num veiculo formado por água e surfactante escolhidos entre os melhores tipos acima discutidos. Os ingredientes inertes, tal como sais inorgânicos, e gordos naturais e sintéticos, podem também ser adicionados, para aumentar a densidade e viscosidade do veiculo aquoso. É muitas vezes mais efectivo moer e misturar o composto ao mesmo tempo por preparação da mistura aquosa, e homogenizando-a num aparelho tal como, moinho de areia, moinho de bolas, ou homogenizador tipo êmbolo.

Os compostos podem também ser aplicados como composições granulares, os quais são particularmente úteis para aplicação ao solo. As composições granulares contêm normalmente de cerca de 0,5% a cerca de 10% em peso do composto, disperso num suporte inerte o qual consiste inteiramente



ou em grande parte de argila ou uma substância análoga barata. Tais composições são normalmente preparadas por dissolução do composto num solvente apropriado, e aplicando-o a um suporte granular o qual foi pré-formado com a granulometria apropriada, na gama de cerca de 0,5 a 3 mm. Tais composições podem também ser formuladas por fabrico de um bolo ou papa de suporte e composto, e moagem e secagem para obtermos as partículas com a granulometria desejada.

As poeiras contendo os compostos são preparadas simplesmente por mistura íntima do composto na forma de pó com um suporte pulverulento agrícola apropriado, tal como argila caulino, rocha vulcânica moída e análogos. As poeiras podem conter apropriadamente de cerca de 1% a cerca de 10% do composto.

É igualmente prático, quando desejável por qualquer razão, aplicar ao composto na forma de uma solução num solvente orgânico apropriado, normalmente um óleo de petróleo amplo, tal como óleos em spray, os quais são amplamente usados na química agrícola.

Os insecticidas e vermicidas são geralmente aplicados na forma de uma dispersão do ingrediente activo num suporte líquido. É convencional referir a ritmos de aplicação em termos da concentração de ingredientes activo no suporte. O suporte mais usado é a água.

Os compostos do invento podem também ser aplicados na forma de uma composição aerosol. Em tais composições o composto activo é dissolvido ou disperso num suporte inerte, o qual é uma mistura propulsora geradora de pressão. A composição aerosol é embalada num contentor a partir da qual a mistura é aplicada através de uma válvula de atomização. As misturas propulsoras compreendem ou hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição, os quais podem ser misturados com solventes orgânicos, os suspensões aquosas pressurizadas com

gases inertes ou hidrocarbonetos gasosos.

A quantidade actual de composto a ser aplicado ao local dos insectos e vermes não é crítica e pode ser prontamente determinada pelos especialistas da arte, tendo em vista os exemplos anteriores. Em geral, espera-se que forneçam bom control, concentrações de 10 ppm a 5000 ppm com a maioria dos compòstos, concentrações de 100 a 1500 ppm chegarão. Para campos de cereais, tal como soja e algodão, um ritmo de aplicação apropriado para os compostos é cerca de 0,5 a 1,5 lb/A, aplicado tipicamente numa formulação de aplicação de 50 gal/A contendo 1200 a 3600 ppm de composto. Para os citrinos, um ritmo de aplicação apropriado é de cerca de 100 a 1500 gal/A de formulação atomizada, o qual é um ritmo de 100 a 1000 ppm.

O local ao qual se aplica um composto pode ser qualquer local não habitado por um insecto ou aracnideo, por exemplo, colheitas vegetais, árvores de fruto e noqueiras, videiras, e plantas ornamentais. Na medida em que muitos das espécies de vermes são específicas de um hospedeiro particular, a lista seguinte de espécies de vermes fornece exemplificação da ampla gama de aplicação em que os presentes compostos podem ser usados.

Por causa da capacidade única dos ovos dos vermes resistirem à acção tóxica, as aplicações repetidas podem ser desejáveis para controlar larvas novas, como é verdade para outros acaricidas conhecidos.

As formulações seguintes dos compostos do invento foram preparadas, e são típicas de composições úteis na prática do presente invento.

A. Suspensão Aquosa

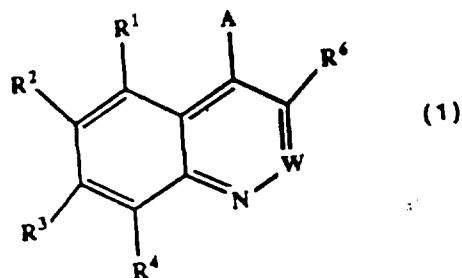
| | |
|-------------------------------------------------------------------|-------|
| 8-fluoro-N- <u>2</u> -(2-naftil)etil <u>7</u> -4-quinolinamina | 12,5% |
| "TERGITOL TMN-6" (surfactante não iônico) | 1,0% |
| "ZEOSYL 200" (silica) | 1,0% |
| "AF-100" (agente anti espumifero com base em silicon) | 0,2% |
| 2% de solução Xanthan | 10,0% |
| "MAKON 10" (10 moles de surfactante etile- neóxido nonilfenol) | 9,0% |
| Água da torneira | 66,3% |

B. concentrado Emulsificável

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 4- <u>2</u> - <u>4</u> -(<u>1</u> -butil)fenil <u>7</u> etoxi <u>7</u> -8-fluoro- -quinolina | 12,4% |
| "EXXON 200" (solvente naftaleno) | 83,6% |
| "TOXIMUL H" (mistura surfactante não iônica/ /aniônica) | 2,0% |
| "TOXIMUL D" (mistura surfactante não iônica/ /aniônica) | 2,0% |

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação de um composto de fórmula (1):



em que

R^1 a R^4 são independentemente

H, halo, (C_1-C_4) alquilo, (C_3-C_4) alquilo, ramificado, halo- (C_1-C_4) alquilo, (C_1-C_4) alcoxi, NO_2 , ou NH_2 , em que pelo menos dois de R^1 a R^4 são H;

ou um de R^2 a R^4 é $-NR^7-Y-Ar$

ou $O-Y-Ar$ e os restantes R^1 a R^4 são H;

W é N, ou CR^5 ;

R^5 é H, CH_3 , Cl, $O-Y-Ar$, ou $-NR^7-Y-Ar$,

R^6 é H, CH_3 , Cl ou Br;

A é $-O-Alq$ ou $-X-Y-Ar$;

Alq é uma cadeia hidrocarboneto C_2-C_{18} , saturada ou insaturada, linear ou ramificada, opcionalmente substituída com halo, halo- (C_1-C_4) alcoxi, (C_3-C_8) cicloalquilo, hidroxí, ou acetilo;

X é O, NR^7 , ou CR^8R^9 , desde que se um de R^2 a R^5 é NR^7-Y-Ar ou $O-Y-Ar$, então $X-Y-Ar$ é um grupo idêntico;

R^7 é H, (C_1-C_4) alquilo, ou acetilo;

R^8 e R^9 são independentemente H, (C_1-C_4) alquilo, (C_1-C_4) acilo, halo, ou OH, ou R^8 e R^9 combinam-se para formar um anel carbocíclico saturado ou insaturado com-

preendendo três a sete átomos de carbono;

Y é uma cadeia alquilenos com 2 a 8 átomos de carbono de comprimento, incluindo opcionalmente um grupo O, S, SO, SO₂, ou NR⁷ ou um anel carbocíclico saturado ou insaturado compreendendo três a sete átomos de carbono, ou substituído com (C₁-C₃) alquilo, (C₂-C₄) alquênico, fenilo, (C₃-C₈)-cicloalquilo, hidróxi, halo ou (C₁-C₄) acilo; e

Ar é

1,3-benzodioxolilo

fluorenilo,

piridilo,

imidazolilo,

indolilo,

tienilo, opcionalmente substituído com

CH₃ ou Cl,

tiazolilo,

ciclopentilo

1-metilciclopentilo,

ciclo-hexilo (hexa-hidrofenilo),

ciclo-hexenilo (tetra-hidrofenilo),

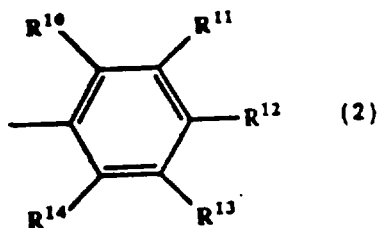
naftilo,

dihidronaftilo,

tetrahidronaftilo,

decahidronaftilo, ou

um grupo de fórmula (2):



onde

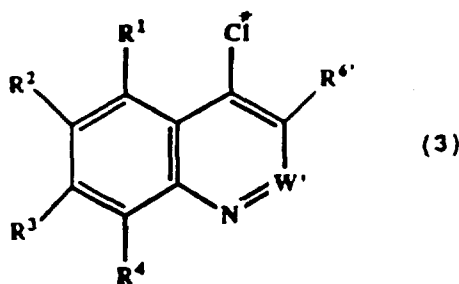
R^{10} a R^{14} são independentemente H, halo, I, (C_1-C_{10}) alquilo, (C_3-C_6) alquilo ramificado, halo- (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) alcoxi, halo- (C_1-C_4) alcoxi, fenoxi, fenoxi substituído, feniltio, feniltio substituído, fenilo, fenilo substituído, NO_2 , NH_2 , acetoxi, OH, CN, ou $SiR^{15}R^{16}R^{17}$, $OSiR^{15}R^{16}R^{17}$, onde R^{15} , R^{16} ou R^{17} são independentemente (C_1-C_4) -alquilo ou (C_3-C_4) alquilo ramificado, desde que a menos que cada um de R^{10} a R^{14} seja F, CH_3 , ou H, então pelo menos dois de R^{10} a R^{14} são H; de um sal de adição de ácidos de um composto de fórmula (1)

ou de um N-óxido de um composto de fórmula (1) quando W é CR^5 ; dese que sejam excluídos os compostos seguintes:

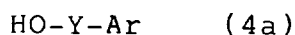
- 1) N-4-(4-clorofenil)butil-7-cloro-4-quinolinamina
- 2) N-(2-feniletil)-4-quinolinamina;

caracterizado por compreender:

(a) a condensação de um composto de fórmula (3):



onde R^1 a R^4 são como previamente definidos, R^6 é H ou CH_3 , e W' é N ou $CR^{5'}$, onde $R^{5'}$ é H, Cl, ou CH_3 , com um álcool de fórmula (4a ou 4b):

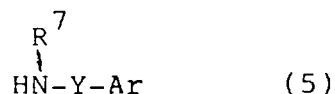


onde

Y, Ar, e Alq são como previamente definidos de modo a obter-se um composto de fórmula (1) em que A é O-Y-Ar ou O-Alq; ou

~~_____~~

(b) a condensação de um composto de fórmula (3) com uma amina de fórmula (5)



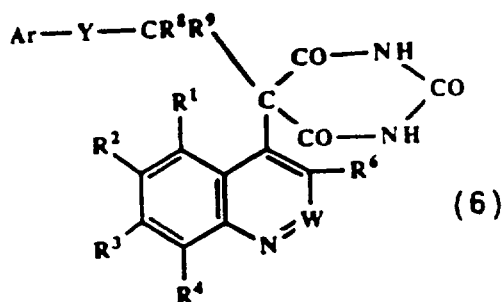
onde

R^7 é H ou (C_1-C_4) alquilo, e Y e

Ar são como previamente definidos de modo a obter-se um composto de fórmula (1) em que A é $-NR^7-Y-Ar$; ou

(c) a reacção de uma amina de fórmula (1) onde R^7 é H, com cloreto de acetilo ou anidrido acético de modo a obter-se um composto de fórmula (1) em que A é NR^7-Y-Ar e R^7 é acetilo;

(d) a hidrólise e descarboxilação de um composto de fórmula (6)



de modo a obter-se um composto de fórmula (1) em que A é $-CR^8R^9-Y-Ar$; ou

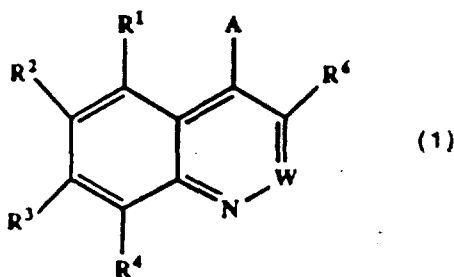
(e) a halogenação de um composto de fórmula (1) em que R^6 é H com $POCl_3/PCl_5$ de modo a obter-se um composto de fórmula (1) em que R^6 é Cl; ou

(f) a reacção de um composto de fórmula (1) em que R^6 é H com Br_2 em ácido acético de modo a obter-se um composto de fórmula

(l) em que R^6 é Br; ou

(g) a oxidação de um composto de fórmula (1) em que W é CR^5 de modo a obter-se o N-óxido correspondente.

2a. - Método fungicida caracterizado por compreender a aplicação ao local de um agente patogénico da planta de uma quantidade fungicidamente eficaz mas não fitotóxica de um composto de fórmula (1)



em que

R^1 a R^4 são independentemente

H, halo, (C_1-C_4) alquilo, (C_3-C_4) alquilo ramificado, halo- (C_1-C_4) alquilo, (C_1-C_4) alcoxi, NO_2 , ou NH_2 , em que pelo menos dois de R^1 a R^4 são H;

ou um de R^2 a R^4 é - ^7Y-Ar ou $O-Y-Ar$ e os restantes R^1 a R^4 são H;

W é N, ou CR^5 ;

R^5 é H, CH_3 , Cl, $O-Y-Ar$, ou $-NR^7-Y-Ar$;

R^6 é H, CH_3 , Cl ou Br;

A é $-O-Alq$ ou $-X-Y-Ar$;

Alq é uma cadeia hidrocarbonato C_2-C_{18} saturada ou insaturada, linear ou ramificada, opcionalmente, substituída com halo, halo- C_1-C_4 alcoxi, (C_3-C_8) cicloalquilo, hidroxí, ou acetilo;

X é O, NR^7 , ou CR^8R^9 , desde que se um de R^2 a R^5 é NR^7-Y-Ar ou $O-Y-Ar$, então $X-Y-Ar$ é um grupo idênti-

co;

R^7 é H, (C_1-C_4) alquilo, ou acetilo;
 R^8 e R^9 são independentemente H, (C_1-C_4) alquilo, (C_1-C_4) acilo, halo, ou OH, ou R^8 e R^9 combinam-se para formar um anel carbocíclico saturado ou insaturado compreendendo três a sete átomos de carbono;

Y é uma cadeia alquilenos com 2 a 8 átomos de carbono de comprimento, incluindo opcionalmente um grupo O, S, SO, SO₂, ou NR⁷ ou um anel carbocíclico saturado ou insaturado compreendendo três a sete átomos de carbono, ou substituído com (C_1-C_3) alquilo, (C_2-C_4) alquenilo, fenilo, (C_3-C_8) cicloalquilo, hidroxil, halo, ou (C_1-C_4) acilo; e

Ar é

1,3-benzodioxolilo

fluorenilo,

piridilo,

imidazolilo,

indolilo

tienilo, opcionalmente substituído com

CH₃ ou Cl,

tiazolilo,

ciclopentilo,

1-metilciclopentilo,

ciclo-hexilo(hexa-hidrofenilo),

ciclo-hexenilo(tetra-hidrofenilo),

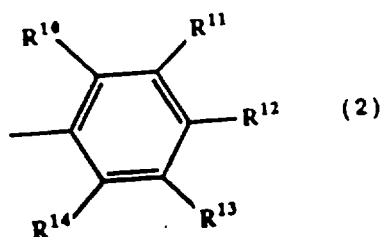
naftilo,

dihidronaftilo,

tetrahidronaftilo,

decahidronaftilo, ou

um grupo de fórmula (2):



[Handwritten signature]

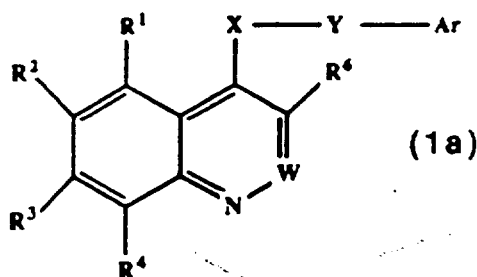
onde

R^{10} a R^{14} são independentemente H, halo, I, (C_1-C_{10}) alquilo, (C_3-C_6) alquilo ramificado, halo- (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) alcoxi, halo- (C_1-C_4) alcoxi, fenoxi, fenoxi substituído, feniltio, feniltio substituído, fenilo, fenilo substituído, NO_2 , NH_2 , acetoxi, OH, CN, ou $SiR^{15}R^{16}R^{17}$, $OSiR^{15}R^{16}R^{17}$, onde R^{15} , R^{16} , e R^{17} são independentemente (C_1-C_4) alquilo ou (C_3-C_4) alquilo ramificado, desde que a menos que cada um de R^{10} a R^{14} seja F, CH_3 , ou H, então pelo menos dois de R^{10} a R^{14} são H;

um sal de adição de ácidos de um composto de fórmula (1)

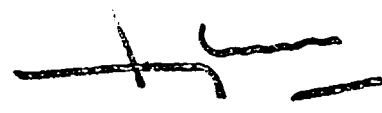
ou um N-óxido de um composto de fórmula (1) quando W é CR^5 , sendo a taxa de aplicação de composto de fórmula (1) de 1 a 1000 ppm, de preferência de 10 a 500 ppm.

3a. - Método fungicida de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o composto de fórmula (1) ser um que tem a fórmula (1a):



em que:

R^1 a R^4 são independentemente H, halo, (C_1-C_4) alquilo, (C_3-C_4) alquilo ramificado, halo- (C_1-C_4) alquilo, (C_1-C_4) alcoxi, NO_2 , ou NH_2 , em que pelo menos dois de R^1 a R^4 são H,



ou um de R^2 a R^4 é $-NR^7-Y-Ar$ ou $O-Y-Ar$
e os restantes R^1 a R^4 são H;

W é N, ou CR^5 ;

R^5 é H, CH_3 , Cl, $O-Y-Ar$, ou $-NR^7-Y-Ar$;

R^6 é H, CH_3 , Cl ou Br;

X é O, NR^7 , ou CR^8R^9 , desde que se um
de R^2 a R^5 é NR^7-Y-Ar ou $O-Y-Ar$, então $X-Y-Ar$ é um grupo idên-
tico;

R^7 é H, (C_1-C_4) alquilo, ou acetilo;

R^8 e R^9 são independentemente H, (C_1-C_4)
alquilo, ou (C_1-C_4) acilo ou R^8 e R^9 combinam-se para formar
um anel carbocíclico saturado ou insaturado compreendendo
três a sete átomos de carbono,

Y é uma cadeia alquilenos com 2 a 6 áto-
mos de carbono de comprimento, incluindo opcionalmente um
anel carbocíclico saturado ou insaturado compreendendo três
a sete átomos de carbono, ou substituído com (C_1-C_3) alquilo,
fenilo, (C_3-C_8) cicloalquilo, hidróxi, halo, ou acetilo; e

Ar é

1,3-benzodioxolilo

fluorenilo,

piridilo,

imidazolilo,

indolilo,

tiênilo, opcionalmente substituído com

CH_3 ou Cl,

tiazolilo,

ciclo-hexilo (hexa-hidrofenilo),

ciclo-hexenilo(tetra-hidrofenilo),

naftilo,

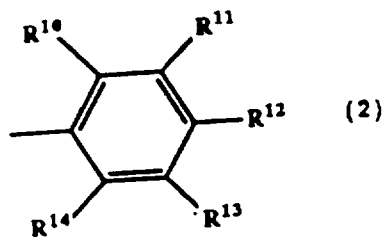
di-hidronaftilo,

tetra-hidronaftilo,

deca-hidronaftilo, ou

um grupo de fórmula (2):

~~_____~~



onde

R^{10} a R^{14} são independentemente H, halo, I, (C_1-C_{10}) alquilo, (C_3-C_6) alquilo ramificado, halo- (C_1-C_4) -alquilo, (C_1-C_4) alcoxi, halo- (C_1-C_4) alcoxi, fenoxi, fenoxi substituido, feniltio, feniltio substituido, fenilo, fenilo substituido, NO_2 , OH, ou CN, desde que a menos que cada um de R^{10} a R^{14} seja F, CH_3 , ou H, então pelo menos dois de R^{10} a R^{14} seja F, CH_3 , ou H, então pelo menos dois de R^{10} a R^{14} são H;

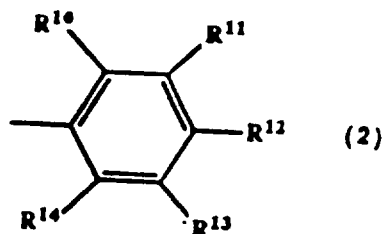
ou um sal de adição de ácidos de um composto de fórmula (1), ou um N-óxido de um composto de fórmula (1) quando W é CR^5 .

4a. - Método fungicida de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado por o composto de fórmula (1) ser um em que:

A é -X-Y-Ar,

Y é $-(CH_2)-$; e

Ar é um grupo de fórmula (2)

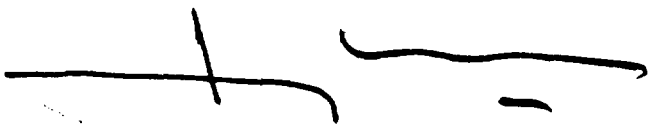


em que quatro de R^{10} a R^{14} são H e um de R^{10} a R^{14} é Cl, (C_1-C_4) alquilo, halo- (C_1-C_4) alquilo, (C_3-C_6) alquilo ramificado, (C_1-C_4) alcoxi, halo- (C_1-C_4) alcoxi, fenilo, fenilo substituído, fenoxi, ou fenoxi substituído.

5a. - Método fungicida de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizado por o composto de fórmula (1) ser um em que R^4 é F.

6a. - Método insecticida ou miticida caracterizado por compreender a aplicação ao local de um insecto ou ácaro, de uma quantidade de um composto de fórmula (1) inactivadora do insecto ou ácaro como definido na reivindicação 2, sendo a taxa de aplicação de composto de fórmula (1) de 1 a 1000 ppm.

Lisboa, 24 de Janeiro de 1989



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA