

401345

401845



Int. Cl.: C07D//A01N

P.- 50.325
2050 (2165)-
P-4.29-TI

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

con domicilio en 280 Park Avenue, Nueva York, N.Y.
Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR INDAZOLES QUE LLEVAN
EL GRUPO ACETOXIMETIL-SUSTITUIDO EN LA POSICION N¹"

(Clase Internacional C07d)

Prioridad: Estados Unidos de América, 24 de Mayo de 1971

Nº 146.487

14.4.72

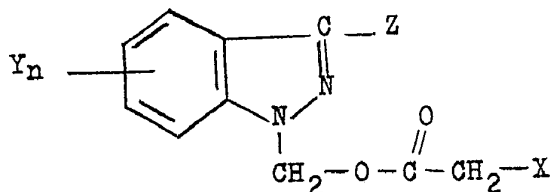
401845



Esta invención se refiere a ciertos indazoles que llevan el grupo acetoximetil-sustituido en la posición N¹ y al empleo de estos compuestos para combatir diversas plagas de origen vegetal y animal.

5 De acuerdo con esta invención, se ha descubierto que ciertos indazoles que llevan el grupo acetoximetil-sustituido en la posición N¹ son útiles como fungicidas y como herbicidas. Estos compuestos se pueden representar por la fórmula estructural

10



15 donde X representa cloro, bromo, flúor, yodo, o tiocianato; Y representa cloro, bromo, flúor, yodo, o nítro; Z representa hidrógeno, cloro, bromo, flúor, o yodo; y n representa un número entero comprendido en el campo que va de 0 a 2.

20 Como ejemplos ilustrativos de los compuestos de esta invención se pueden citar los siguientes: N¹-cloroacetoximetil-5-cloroindazol, N¹-bromoacetoximetil-5-nitroindazol, N¹-tiocianatoacetoximetil-5-bromoindazol, N¹-cloroacetoximetil-3,5-dicloroindazol, N¹-fluoroacetoximetil-3-fluoroindazol, N¹-cloroacetoximetil-3-cloro-4-nitroindazol, N¹-

25 -cloroacetoximetil-6-nitroindazol, N¹-tiocianatoacetoxime-

10.3.72

401845



til-6-cloroindazol, N¹-tiocianatoacetoximetil-3-cloro-4-nitroindazol, N¹-yodoacetoximetil-3-yodo-4,7-dicloroindazol, N¹-tiocianatoacetoximetil-3-bromo-4,7-dinitroindazol, y similares.

5 Los más activos de estos compuestos como pesticidas son aquéllos en los que X es cloro o tiocianato, Y es cloro o nitro en la posición 5 y/o 6 del anillo aromático, y Z es hidrógeno o cloro. Ejemplos de estos compuestos preferidos son N¹-cloroacetoximetil-5-cloroindazol, N¹-cloroacetoximetil-6-nitroindazol, N¹-cloroacetoximetil-3-cloro-5-nitroindazol, y N¹-tiocianatoacetoximetil-5-cloroindazol.

10 Los N¹-haloacetoximetilindazoles de esta invención se pueden preparar por calentamiento del N¹-hidroximetilindazol apropiado o una sal de amina de este indazol con un cloruro de haloacetilo. Esta reacción se lleva a cabo generalmente en un disolvente, tal como benceno, tolueno, xileno, acetona, piridina, etanol, o dicloruro de etileno a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción. Se pueden obtener N¹-hidroximetilindazoles adecuados por calentamiento de un indazol sustituido con paraformaldehído. La preparación de estos compuestos se describe en detalle en las solicitudes de patente del mismo inventor, asimismo pendientes, Núm. de Serie 589.235 y Núm. de Serie 689.812. Cuando se calientan los N¹-haloacetoximetilindazoles con un tiocia

15
20
25
10.3.72

401845



nato de metal alcalino, y preferiblemente con tiocianato potásico, en uno cualquiera de los disolventes antes mencionados, se obtienen con buen rendimiento los N¹-tiocianatoacetoximetilindazoles.

5 Los compuestos de esta invención se pueden aplicar a una diversidad de plagas producidas por plantas e insectos para combatir o inhibir su desarrollo. Si bien se ha encontrado que cada uno de los indazoles que llevan el grupo acetoximetil-sustituido en la posición N¹ es útil para combatir el desarrollo de al menos un tipo de plaga, la
10 plaga particular sobre la cual ejerce cada uno de ellos su efecto principal depende de la naturaleza de los sustituyentes existentes en los anillos. Por ejemplo, el N¹-cloroacetoximetil-5-cloroindazol tiene su máxima efectividad como fungicida del suelo, mientras que el N¹-cloroacetoximetil-
15 -3-cloro-5-nitroindazol presenta el máximo de efectividad como herbicida selectivo para después del brote.

Si se desea, se puede tratar el lugar en el cual ha de efectuarse el control de la plaga con los compuestos de esta invención, o bien se pueden aplicar directamente
20 los compuestos a los organismos cuyo desarrollo se desea combatir.

Si bien se pueden utilizar los nuevos compuestos como tales para combatir el desarrollo de los organismos indeseables, usualmente y de modo preferible se emplean en
25
10.3.72



combinación con un vehículo inerte que facilita la administración de cantidades dosificables de los compuestos y contribuye a su absorción por el organismo. Los compuestos
pesticidas se pueden mezclar con o depositar sobre sólidos
5 inertes en partículas, tales como tierra de batán, talco, tierra de diatomeas, silicato de calcio hidratado, caolín, etcétera, para formar composiciones secas en partículas. Tales composiciones pueden, si se desea, dispersarse en agua con o sin ayuda de agentes tensoactivos. Los compuestos
10 pesticidas se administran preferiblemente en forma de soluciones o dispersiones en disolventes orgánicos inertes, en agua o en mezclas de disolventes orgánicos inertes y agua, o bien en forma de emulsiones de aceite en agua. La concentración de los materiales activos en las composiciones
15 pesticidas puede variar dentro de amplios límites y depende de numerosos factores, los más importantes de los cuales son el tipo o tipos de organismos indeseables que se tratan y la cantidad de la composición a aplicar. Si se desea, pueden estar presentes en las composiciones mezclas de dos o
20 más de los nuevos compuestos, así como otros compuestos pesticidas.

La invención se ilustra además por los ejemplos que siguen.

Ejemplo 1

25

Una mezcla de 36 gramos (0,18 moles) de N^1 -hidro

10.3.72

401845



ximetil-6-nitroindazol, 18,9 gramos (0,18 moles) de trietilamina, y 400 ml de benceno se calentó a su temperatura de reflujo durante 45 minutos. Se añadió luego a la misma una solución de 21,1 gramos (0,18 moles) de cloruro de cloroacetilo en 50 ml de benceno, y se calentó la mezcla de reacción a su temperatura de reflujo durante 1 hora. Se enfrió, se dejó en reposo durante una noche, se calentó nuevamente a su temperatura de reflujo, y se filtró en caliente. El producto sólido obtenido se lavó con agua y se secó. Se obtuvieron 16 gramos de N¹-cloroacetoximetil-6-nitroindazol, que fundía a 158°-161°C. Se recuperaron de las aguas madres dos cantidades adicionales de producto, que totalizaron 25,2 gramos. Las tres cantidades se combinaron y se recrystalizaron en 450 ml de acetato de etilo. Se obtuvieron 34,6 gramos de N¹-cloroacetoximetil-6-nitroindazol, que fundía a 157°-160°C, y que contenía 13,35% de Cl, 16,17% de N, 45,09% de C, y 3,43% de H (calculado, 13,15% de Cl, 15,55% de N, 44,4% de C, y 2,96% de H). La estructura del compuesto se confirmó por análisis infrarrojo.

Ejemplo 2

Una mezcla de 48,5 gramos (0,18 moles) de N¹-cloroacetoximetil-6-nitroindazol, 17,6 gramos (0,18 moles) de tiocianato potásico, y 300 ml de acetona se calentó a su temperatura de reflujo durante 2 horas, se enfrió a la

10.3.72

401845



temperatura ambiente, se dejó en reposo durante 48 horas y se filtró. El N¹-tiocianatoacetoximetil-6-nitroindazol obtenido fundía a 139-141°C y contenía 11,3% de S (calculado, 11,0% de S).

5

Ejemplos 3-5

Se prepararon los indazoles que llevan el grupo acetoximetil-sustituido en la posición N¹ indicados en la Tabla I, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

10

15

20

- 7 -

25

10.3.72

401845

18



Tabla I

Ejemplo Nim.	Compuesto	Punto de Fusión, °C	Análisis (calculado)	
			N, %	Cl, %
3	N ¹ -Cloroacetoximetil- -5-cloroindazol	98,5-100,5	11,6 (10,8)	29,0 (27,4)
4	N ¹ -Cloroacetoximetil- -5-nitroindazol	110-113	16,3 (15,6)	12,6 (13,2)
5	N ¹ -Cloroacetoximetil- -3-cloro-5-nitroinda- zol	105-110	15,1 (13,8)	20,2 (23,3)



Ejemplo 6

Se prepararon soluciones en acetona disolviendo porciones de 100 mg de los productos de los Ejemplos 1 a 5 en 10 ml de acetona que contenía 2000 partes por millón de tricoleato de sorbitán y 5000 partes por millón de un éter de polioxietileno de monooleato de sorbitán. Las soluciones en acetona se dispersaron en porciones de 90 ml de agua destilada para formar soluciones acuosas que contenían 1000 partes por millón de los compuestos nuevos.

Se prepararon soluciones más diluidas por adición de agua destilada a estas soluciones.

Ejemplo 7

Se llevó a cabo una serie de ensayos en los cuales se evaluaron indazoles que llevan el grupo acetoximetil-sustituido en la posición N¹ como herbicidas. En estos ensayos, un grupo de semilleros que contenían plantas jóvenes de diversas especies vegetales se pulverizó con una solución acuosa preparada de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6. Los resultados de los ensayos, que se observaron 14 días después de la aplicación de los compuestos de ensayo, se presentan en la Tabla II. En esta tabla, una calificación de "0" indica un efecto nulo; de "1" a "3" indica un daño leve; de "4" a "6" indica un daño moderado; de "7" a "9" indica un daño grave; y "10" indica la muerte de todas las plantas.

10.3.72

401845



Tabla II

Herbicida	Producto del Ejemplo 1	Producto del Ejemplo 2	Producto del Ejemplo 3	Producto del Ejemplo 4	Producto del Ejemplo 5
Dosificación (Kg/hectárea)	11, 2	11, 2	22, 4	22, 4	11, 2
Especies Vegetales: Trébol	2	9	9	4	4
Remolacha	6	8	6	10	10
Soja	4	4	6	4	5
Maiz	4	6	7	4	2
Avena	4	2	4	4	4
Mostaza	5	4	9	9	10
Maravilla	8	6	5	4	4
Trigo sarraceno	5	7	7	4	2
Hierba rastrera	0	2	5	4	5
Carricera	1	4	2	2	6

401845



Ejemplo 8

Se inocularon porciones separadas de suelo este-
rilizado con gérmenes patógenos de naturaleza vegetal. El
suelo inoculado se puso en recipientes de 118,28 ml, y el
5 suelo contenido en cada recipiente se empapó con 30 ml de
una solución acuosa de un fungicida preparada por el pre-
cedimiento del Ejemplo 6. Después de dos días de incubación
a 21,1°C, se observó la cantidad de micelios desarrollados
en la superficie del suelo. Los resultados de estos ensa-
10 yos se dan en la Tabla III. En esta Tabla una calificación
de "1" indica un desarrollo igual al observado en un suelo
inoculado que no se había tratado con fungicida alguno;
"2" indica que aproximadamente el 75% de la superficie es-
taba cubierto con colonias del organismo; "3" indica que
15 aproximadamente la mitad de la superficie estaba cubierta
con colonias del organismo; "4" indica que estaba presen-
te un pequeño número de colonias; y "5" indica que no se
apreciaba desarrollo alguno en la superficie del suelo.

20

25

10.3.72

401845



Table III

Biocida	Dosis (kg/hectárea)	Germen patógeno de naturaleza vegetal			
		Sclerotium rolfsii	Pythium sp.	Rhizoctonia solani	Fusarium oxysporum
Prod. del Ejemplo 2	336,3	5	3	1	4
Prod. del Ejemplo 3	336,3	5	4	5	5
Prod. del Ejemplo 4	336,3	5	4	1	2
Prod. del Ejemplo 5	336,3	3	4	1	3

401845



Todos y cada uno de los restantes indazoles que llevan el grupo acetoximetil-sustituido en la posición N¹ descritos en esta memoria se pueden utilizar de un modo similar en la represión de plantas y hongos indeseables.

5 Los términos y expresiones que se han empleado se utilizan como términos de descripción y no de limitación. En el empleo de dichos términos y expresiones no se tiene intención alguna de excluir cualesquiera equivalentes de las características mostradas y descritas o
10 porciones de los mismos, sino que se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del alcance de la invención que se reivindica.

15

10.3.72

401845



5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el indazol es N¹-hidroximetil-6-nitroindazol.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el indazol es N¹-hidroximetil-5-nitroindazol.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el indazol es N¹-hidroximetil-5-cloroindazol.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el indazol es N¹-hidroximetil-3-cloro-5-nitroindazol.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 3, en donde el tiocianato de metal alcalino es tiocianato potásico.

10.- Procedimiento según la reivindicación 3, en donde el indazol es N¹-cloroacetoximetil-6-nitroindazol.

15 11.- Procedimiento para preparar indazoles que llevan el grupo acetoximetil-sustituido en la posición N¹.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid,

26 MAYO 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

16.5.72
MSG