

401846

P.- 50.326

3125-P.29-TI

Int. Cl.: C07D/A01N



MEMORIA DESCRIPTIVA

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

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS

a nombre de TENNECO CHEMICALS, INC.

entidad norteamericana

establecida en 280 Park Avenue, Nueva York, N.Y.

Estados Unidos de América.

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 3-HALOINDAZOLES SUSTITUI-
DOS EN LA POSICION N¹ "

(Clase Internacional C07d, A01n).

401846

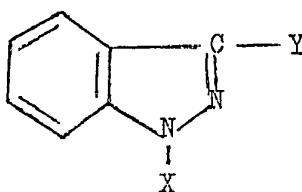


P.-50.326
3125-P.29-TI

Esta invencion se refiere a ciertos 3-haloindazoles sustituidos 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 encontrado que ciertos 3-haloindazoles sustituidos en la posición N¹ poseen una actividad desusada y valiosa como fungicidas, como herbicidas, y como bactericidas. Estos compuestos se pueden representar por la fórmula estructural

10



donde X representa $-(CH_2)_n-C-Y'$, $-SCY_3$, ó $-CH_2-Z$; Y representa cloro, bromo, flúor, o yodo; Y' representa un grupo cloro-, bromo-, fluoro-, o yodo-alcoholo inferior, o fenilo; Z representa cloro, bromo, flúor, yodo, $-SCN$, $-CH_2OH$, $-CH_2Y$, $-O-\overset{O}{\parallel}C-NHR$, $-NRR_2$, ó $-N=(CH_2)_m$; R representa hidrógeno o un grupo alcoholo inferior; m representa un número entero comprendido en el campo de 4 a 8;

20

25

11.3.72

401846

18 AB



y n representa un número entero comprendido en el campo de 0 a 2.

Son particularmente efectivos como pesticidas los compuestos que tienen la estructura arriba mencionada o los cuales Y representa cloro. Ilustrativos de estos compuestos preferidos son los siguientes: N¹-triclorometilmercaptometil-3-cloroindazol, N¹-(p-clorobenzoil)-3-cloroindazol, N¹-(2,6-diclorobenzoil)-3-cloroindazol, N¹-(2,3,6-triclorobenzoil)-3-cloroindazol, N¹-(2-hidroxietil)-3-cloroindazol, N¹-clorometil-3-cloroindazol, N¹-tiocianatometil-3-cloroindazol, N¹-cloroacetil-3-cloroindazol, N¹-cloroacetoximetil-3-cloroindazol, 1-(3-cloroindazol-N¹-metil)-2,2-dimetilhidrazina, N-(3-cloroindazolil-N¹-metil)-hexametilenimina, (3-cloroindazolil-N¹-metil)-N-metilcarbamato, etcétera.

Los 3-haloindazoles sustituidos en la posición N¹ de esta invención se pueden preparar por cualquier procedimiento adecuado y conveniente. Por ejemplo, se pueden preparar por calentamiento del indazol sustituido apropiado con un compuesto que pueda reaccionar con él para formar el 3-haloindazol sustituido en la posición N¹ deseado. Así, se puede calentar el 3-cloroindazol con cloruro de triclorometilsulfenilo para formar N¹-triclorometilmercapto-3-cloroindazol, y se puede calentar el N¹-hidroximetil-3-cloroindazol con 1,1-dimetilhidrazina para formar 1-(3-cloroindazolil-N¹-metil)-2,2-dimetilhidrazina. Las reacciones se llevan a cabo generalmente

401846



en un disolvente, tal como benceno, tolueno, acetona, piridina, cloroformo, etanol, o dicloruro de etileno, a la temperatura de reflujo de la mezcla de reacción.

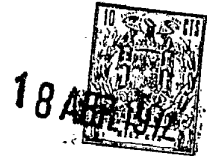
5 Los 3-haloindazoles sustituidos en la posición N¹ se pueden aplicar a una gran diversidad de hongos, bacterias, y plantas, para reprimir o onhibir su desarrollo.

10 En una realización preferida de la invención, se emplean los 3-haloindazoles sustituidos en la posición N¹ para impartir resistencia frente a los hongos y a las bacterias a composiciones de recubrimiento de superficies que incluyen tanto sistemas de recubrimiento basados en disolventes orgánicos como sistemas de recubrimiento basados en agua. Son particularmente valiosos como biocidas en recubrimientos que contienen como aglutinante resinoso bien sea un material oleorresinoso o un polímero sintético de adición lineal insoluble en agua.

15 Entre las composiciones para recubrimiento de superficies en las cuales se pueden utilizar los compuestos de esta invención como biocida se encuentran sistemas basados en disolventes orgánicos que contienen aglutinantes oleorresinosos tales como aceites secantes, por ejemplo, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de soja, aceite de ricino deshidratado, aceite de cártamo, o aceite de pescado; aceites secantes espesados; mezclas de aceites secantes o aceites secantes espesados con un componente resínico, tal como resina de pino tratada con cal, resina esterificada, resinas fenólicas;

11.3.72

401846



barrices oleorresinosos formados por calentamiento de las resinas antes mencionadas con aceites secantes o aceites secantes espesados; y resinas alquídicas.

5 Los nuevos compuestos se pueden utilizar también como biocida en dispersiones acuosas que contienen aproximadamente 10% a 60% en peso de un aglutinante resinoso insoluble en agua que es un aglutinante oleorresinoso como se ha definido anteriormente en esta memoria y/o un aglutinante sintético de adición lineal. Las dispersiones acuosas de polímeros sintéticos
10 de adición lineal se preparan ordinariamente por polimerización en emulsión de compuestos etilénicamente insaturados, especialmente aquéllos de carácter monoetilénicamente insaturado, aún cuando se pueden utilizar en cierta proporción butadieno, clorobutadieno, e isopreno. Como ejemplos ilustrativos de los polímeros sintéticos de adición lineal que se pueden emplear como
15 aglutinante resinoso en las dispersiones acuosas se pueden citar poli(acetato de vinilo); poli(butirato de vinilo); poli(cloruro de vinilo); copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, ácido metacrílico y ésteres del ácido metacrílico, ácido acrílico y ésteres del ácido acrílico, polietileno; poliisobutileno; poliestireno; copolímeros de estireno con butadieno, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, o anhídrido maleico; y similares.

25 Solamente una pequeña cantidad del 3-haloin



5 dazol sustituido en la posición N¹ precisa estar presente
en las composiciones de recubrimiento de superficies. Una
proporción tan pequeña como 0,10% de uno o más de estos
compuestos, basada en el peso de la composición, dará co-
mo resultado una mejora apreciable en la resistencia de
la composición al ataque producido por los microorganismos.
Puede utilizarse una proporción de 3% o mayor, pero estas
cantidades mayores no proporcionan en general una mejora
adicional en las propiedades de las composiciones de re-
10 cubrimiento de superficies, y por esta razón no se utili-
zan de ordinario. En la mayor parte de los casos se uti-
liza una cantidad comprendida entre aproximadamente 1% y 2%
del compuesto biocida, basada en el peso de la composición
de recubrimiento de superficie.

15 En otra realización preferida de la inven-
ción, se utilizan los 3-haloindazoles sustituidos en la
posición N¹ como fungicidas agrícolas. Se pueden aplicar
dichos compuestos a las plantas o al suelo en el que se
cultivan las plantas para combatir el desarrollo de cier-
20 to número de gérmenes patógenos para las plantas sin causar
un daño apreciable a las mismas. Además de ello, se pueden
utilizar como herbicidas selectivos para después del bro-
te.

25 La invención se ilustra ulteriormente por los
ejemplos que siguen.

401846

18



Ejemplo 1

5 A. Una mezcla de 45 gramos (0,296 moles) de 3-cloroindazol, 11,1 gramos (0,369 moles) de paraformaldehido, 200 ml de etanol, y 2,3 ml de solución acuosa de hidróxido sódico al 5% se calentó a su temperatura de reflujo y durante aproximadamente 3 horas, se enfrió y se filtró. El producto sólido, que era N¹-hidroximetil-3-cloroindazol, se lavó con agua y se secó.

10 B. Una mezcla de 36 gramos (0,2 moles) de N¹-hidroximetil-3-cloroindazol, 19 ml (0,25 moles) de cloruro de tionilo, y 250 ml de dicloruro de etileno, se calentó a su temperatura de reflujo durante 3 horas y se enfrió luego a la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó a presión reducida en un baño de agua para separar el dicloruro de etileno. Se añadió benceno (250 ml) al residuo, y
15 la solución resultante se calentó a presión reducida en un baño de agua para eliminar el disolvente. Se repitieron la adición de benceno y su eliminación por calentamiento a vacío hasta que se obtuvo un peso constante de producto. Se
20 obtuvieron 39,5 gramos de N¹-clorometil-3-cloroindazol, que fundía a 74°-82°C, y que contenía 49,76% de C, 3,22% de H, y 14,52% de N (calculado, 47,8% de C, 2,98% de H, y 13,92% de N).

Ejemplo 2

25 Una mezcla de 20,1 gramos (0,1 mol) de N¹-clo-

401846



rometil-3-cloroindazol, 9,7 gramos (0,1 mol.) de tiociana-
to potásico, y 200 ml de acetona se calentó a su tempera-
tura de reflujo durante 3 horas, se enfrió a la temperatu-
ra ambiente, y se dejó en reposo durante una noche. Des-
5 pués de filtrar, se calentó el filtrado para eliminar la ace-
tona. El residuo, que cristalizó al dejarlo en reposo, se
disolvió en 100 ml de acetato de etilo. Se lavó la solu-
ción con 25 ml de agua y se calentó luego para eliminar
el disolvente. Se obtuvieron 20,3 gramos de N¹-tiociana-
10 tometil-3-cloroindazol, que fundía a 40^o-53^oC, y que con-
tenía 48,9% de C, 2,97% de H, y 18,38% de N (calculado,
48,3% de C, 2,02% de H, y 18,78% de N).

Ejemplo 3

A una mezcla de 18,1 gramos (0,1 mol) de N¹-hi-
15 droximetil-3-cloroindazol, 1 ml de trietilamina, y 150 ml
de tetrahidrofurano se añadieron 6,4 gramos (0,133 moles)
de isocianato de metilo a lo largo de un período de apro-
ximadamente 10 minutos, durante cuyo tiempo se elevó su
temperatura desde 22^oC a 26^oC. La mezcla de reacción se
20 calentó a su temperatura de reflujo en 20 minutos y se man-
tuvo a esta temperatura por espacio de 75 minutos. Se en-
frió y se dejó en reposo durante una noche a la temperatu-
ra ambiente. Se enfrió después de un baño de hielo y se
filtró. Se secó el producto a 60^oC a presión reducida.
25 Se obtuvieron 15,6 gramos de (3-cloroindazolil-N¹-metil)

401846



N-metil-carbamato, que fundía a 161°-167°C.

Ejemplo 4

5 A 200 ml de tolueno que se había secado por
destilación azeotrópica, se añadieron con agitación 18,3
gramos (0,1 mol) de N¹-hidroximetil-3-cloroindazol y 6,6
gramos (0,11 moles) de 1,1-dimetilhidrazina al 99%. Se
calentó la mezcla a su temperatura de reflujo hasta que
se hubieron recogido 1,8 ml de agua, y luego durante 30
minutos más. La mezcla de reacción se dejó en reposo du-
10 rante una noche a la temperatura ambiente. Se enfrió des-
pués en un baño de hielo y se filtró. Se secó el produc-
to a 50°C a vacío. Se obtuvieron 9,9 gramos de 1-(3-clo-
roindazolil-N¹-metil)-2,2-dimetilhidrazina, que fundía a
145°-150°C.

15 Se evaporó el filtrado a sequedad a presión
reducida en un baño de agua. Se recristalizó el residuo
en 35 ml de tolueno y se secó a 50°C a presión reducida
para dar 4,0 gramos adicionales del producto, que fundía
a 145°-150°C.

20 Las dos porciones del producto se reunieron
y analizaron. La 1-(3-cloroindazolil-N¹-metil)-2,2-dime-
tilhidrazina contenía 54,25% de C, 2,98% de H, y 18,23%
de N (calculado, 56,8% de C, 6,2% de H, y 19,9% de N).

Ejemplo 5

25 Utilizando el procedimiento descrito en el

401846



5 Ejemplo 4, se hicieron reaccionar 18,3 gramos (0,1 mol) de N¹-hidroximetil-3-cloroindazol con 10 gramos (0,1 mol) de hexametenimina. La mezcla de reacción se calentó en un baño de agua a presión reducida hasta que alcanzó un peso constante. Se obtuvieron 27,7 gramos de N-(3-cloroindazolil-N¹-metil)hexametenimina, que contenía 63,35% de C, 6,51% de H, y 15,62% de N (calculado, 65,2% de C, 6,52% de H, y 15,23% de N).

Ejemplo 6

10 A una mezcla de 18,2 gramos (0,1 mol) de N¹-hidroximetil-3-cloroindazol, 11,1 gramos (0,11 moles) de trietilamina, y 200 ml de benceno se añadió gota a gota una solución de 12,4 gramos (0,11 moles) de cloruro de cloroacetilo en 25 ml de benceno. La mezcla de
15 reacción se dejó en reposo a la temperatura ambiente durante 75 minutos y se calentó luego a su temperatura de reflujo durante 5 minutos. Se enfrió a la temperatura ambiente y se enfrió después en un baño de hielo.

20 Después de filtrar, se lavó el filtrado con 2 porciones de 100 ml de agua. Después de secar a presión reducida en un baño de agua, se obtuvieron 23,2 gramos de N¹-cloroacetoximetil-3-cloroindazol, que contenía 45,41% de C, 3,10% de H, y 10,71% de N (calculado, 46,2% de C, 3,09% de H, y 10,76% de N).

25 Ejemplo 7

401846



Una mezcla de 18,1 gramos (0,1 mol) de 3-
-cloroindazol, 7,9 gramos (0,127 moles) de carbonato de
etileno, y 0,11 gramos de carbonato potásico anhidro, se
calentó a 140°-150°C durante 5 horas y se dejó luego en
5 reposo durante una noche a la temperatura ambiente. La
mezcla de reacción solidificada se calentó en 40 ml de
benceno hasta que se hubo disuelto. La solución se dejó
enfriar y se filtró. Después de lavado y secado, se ob-
tuvieron 7,0 gramos de N¹-(2-hidroxietil)-3-cloroindazol,
10 que fundía a 113°C-126°C, y que contenía 53,69% de C,
3,66% de H, y 16,15% de N (calculado, 55,0% de C, 4,58%
de H, y 14,2% de N).

Ejemplo 8

A una mezcla de 28 gramos de 3-cloroindazol,
15 17,7 gramos de trietilamina, y 250 ml de benceno que se
mantenía a su temperatura de reflujo por calentamiento,
se añadieron, a lo largo de un período de 40 minutos,
34,4 gramos de cloruro de triclorometanosulfenilo. La
mezcla resultante se calentó a su temperatura de reflujo
20 durante 2,5 horas, se enfrió a la temperatura ambiente y
se filtró. El filtrado se lavó con dos porciones de 100
ml de agua y se calentó después para eliminar el benceno.
El N¹-triclorometilmercapto-3-cloroindazol obtenido era
un líquido que contenía 33,0% de C, 1,48% de H, y 9,56%
25 de N (calculado, 31,7% de C, 1,32% de H, y 9,22% de N).



Ejemplo 9

A una mezcla de 15,3 gramos (0,1 mol) de 3-cloroindazol, 15,2 ml (0,11 moles) de trietilamina, y 150 ml de cloroformo que se había calentado a su temperatura de reflujo, se añadió, en un período de tiempo de 30 minutos, una solución de 21,6 gramos (0,1 mol) de cloruro de 3,4-diclorobenzóilo en 25 ml de cloroformo. La mezcla de reacción se calentó a su temperatura de reflujo durante 2 horas, se enfrió a la temperatura ambiente, y se dejó en reposo a la temperatura ambiente durante aproximadamente 60 horas. Se enfrió después en un baño de hielo. El material sólido precipitado se separó por filtración y se secó al aire. Se obtuvieron 18,5 gramos de N¹-(3,4-diclorobenzóil)-3-cloroindazol, que fundía a 144°-146°C.

Se lavaron las aguas madres dos veces con agua y se evaporaron luego a sequedad. El residuo se cristalizó en benceno para dar 6,8 gramos adicionales de producto crudo. Este producto se agitó con solución acuosa al 5% de carbonato sódico. El producto se separó por filtración, se lavó con agua, y se secó. Se obtuvieron 5,8 gramos de un material que fundía a 142,5°-145°C. Este material se reunió con la obtenida como primera porción, y la mezcla se recristalizó en acetato de etilo. El N¹-(3,4-diclorobenzóil)-3-cloroindazol obtenido purificado fundía a 144°-145°C y contenía 51,79% de C, 1,99% de H, 8,47%

401846

18



de N, y 32,83% de Cl (calculado, 53,9% de C, 2,25% de H, 8,98% de N, y 32,83% de Cl).

Ejemplo 10

5 A una mezcla de 8,53 gramos (0,05 moles) de 3-cloroindazol, 8 ml (0,05 moles) de trietilamina, y 100 ml de benceno que se había calentado a su temperatura de reflujo, se añadieron, a lo largo de un período de 10 minutos, 4,5 ml (0,058 moles) de cloruro de cloroacetilo. La mezcla de reacción se calentó a su temperatura de reflujo durante 2 horas y se filtró luego en caliente. 10 El filtrado se calentó a presión reducida a 50°C para eliminar el benceno. El producto sólido obtenido cuando se enfrió el residuo, se disolvió en 200 ml de benceno; la solución resultante se lavó con agua y luego con tetra- 15 cloruro de carbono. Después de la eliminación del benceno, se obtuvieron 12 gramos de N¹-cloroacetil-3-cloroindazol, que fundía a 74,0°-84,5°C, y que contenía 46,72% de C, 2,87% de H, 11,87% de N, y 29,52% de Cl (calculado, 47,2% de C, 2,62% de H, 12,2% de N, y 31,0% de Cl).

20

Ejemplo 11

A. Se preparó una pintura de emulsión de poli(acetato de vinilo) mezclando entre sí los materiales siguientes:

25

11.3.72

401846



Partes en peso

	Agua	.280
	Pirofosfato potásico	3
	Metasilicato cálcico	135
5	Dióxido de titanio (rutilo)	220
	Solución acuosa de metilcelulosa al 2%	200
	Eter dietílico de dietilenglicol	37
	Solución acuosa de poli(acetato de vinilo) al 55%	350

10 Se añadió, a muestras de esta pintura, o bien 2% en peso de uno de los compuestos de esta invención, ó 2% en peso de un biocida de comparación.

B. Se separó una pintura acrílica mezclando entre sí los materiales siguientes:

15

Partes en Peso

	Agua	250
	Resina de ácido acrílico (100% de sólido) (Acryloid B-66)	385
20	Eter monoetílico de etilenglicol	259
	Dióxido de titanio	143
	Silicato de aluminio	45
	Silicato de magnesio	98

25 Se añadió, a muestras de esta pintura, o bien 2% en peso de uno de los compuestos de esta invención.

11.3.72

401846



ción, ó 2% en peso de un biocida de comparación.

C. Se preparó una pintura para viviendas de exteriores mezclando entre sí los materiales siguientes:

		<u>Partes en Peso</u>
5	Carbonato básico de plomo .	288
	Oxido de Zinc	232
	Dióxido de titanio (rútilo)	149
	Talco	260
	Aceite de linaza	242
10	Aceite de linaza espesado	114
	Disolventes de petróleo	114
	Agente anti-descascarillado (Exkin 2)	2
	Naftenato de manganeso (6%)	2,27
	Naftenato de plomo (24%)	11,3

15 Se añadió, a muestras de esta pintura, 2% en peso de uno cualquiera de los compuestos de esta invención, o de un biocida de comparación.

Ejemplo 12

20 Muestras de la pintura acrílica, la pintura de poli(acetato de vinilo) y la pintura de base aceite cuya preparación se ha descrito en el Ejemplo 11, se evaluaron por el procedimiento siguiente: Se sumergieron en la pintura trozos de papel estirado, se secaron durante 24 horas, y se sumergieron nuevamente en la pintura.

25 Después de un período de secado de 24 horas, las muestras

401846



de papel recubierto se cortaron en cuadros de 31,75 mm. Cada uno de los cuadrados de papel recubierto se puso sobre una placa de malta y agar micofílico, que se había inoculado con 1 ml de una suspensión del organismo de ensayo. Las placas, preparadas por triplicado, se incubaron a 28°C y se observaron semanalmente. Se estimó el crecimiento de acuerdo con la clave siguiente, y se promediaron los resultados de las placas triplicadas. En las tablas que siguen:

10

- ZO -- Zona de inhibición en mm.
- O - Ausencia de zona de inhibición.
- Tr - Trazas de zona de inhibición.
- -- No ensayado.

Bacteria A - Bacillus subtilis

15

B - Aerobacter aerogenes

C - Pseudomonas aeruginosa

Hongo D - Pullularia pullulans

E - Penicillium crustosum

F - Aspergillus niger

20

Los compuestos biocidas ensayados y los resultados obtenidos se indican en la Tabla I.

Ejemplo 13

Se evaluó N-triclorometilmercapto-3-cloroindazol como herbicida para después del brote pulverizando plantas jóvenes de diversas especies vegetales con

401846

18 AB



una solución acuosa que contenía 1000 partes por millón de los compuestos de ensayo y observando los resultados al cabo de 43 días. En la Tabla II se utiliza una escala numérica para indicar la actividad herbicida de este compuesto. En esta escala, 1 indica que no se causó da-
5 ño alguno a las plantas, 2 indica un daño ligero, 3 indica un daño moderado, 4 indica un daño severo, y 5 indica que murieron todas las plantas.

Ejemplo 14

10 Se inocularon lotes separados de suelo esterilizado con germenés patógenos de origen vegetal. El suelo inoculado se puso en recipientes de 118,28 ml., y el suelo contenido en cada recipiente se empapó con
15 30 ml. de una solución acuosa de N¹-triclorometilmercapto-3-cloroindazol. Después de incubación durante dos días a 21,1°C., se observó la cantidad de micelios desarrollados en la superficie del suelo. Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla III. En esta tabla, una calificación de 1 indica que la superficie del sue-
20 lo estaba cubierta completamente con colonias del organismo, 2 indica que aproximadamente el 75% de la superficie estaba cubierto con colonias del organismo, 3 indica que aproximadamente la mitad de la superficie estaba cubierta con colonias del organismo, 4 indica que es-
25 taban presentes unas cuantas colonias, y 5 indica que no

401846



se apreciaba desarrollo alguno de micelios en la superficie del suelo.

11.3.72

- 18 -

Tabla I

Biocida	Producto del Ejemplo	Pintura	pH	Efecto sobre el olor de la pintura	Actividad Biocida						
					A	B	C	D	E	F	
Producto del Ejemplo 1	1 Acrilica APV Al aceite	7,1 5,0	---	Ligero	ZO-2	0	0	0	0	0	0
				---	Tr	Tr	---	---	---	---	
				---	---	---	---	---	---	---	
Producto del Ejemplo 2	2 Acrilica APV Al aceite	8,2 7,2	---	Fuerte	ZO-5	0	0	ZO-1	ZO-4	ZO-3	ZO-3
				Moderado	ZO-3	0	0	ZO-1	ZO-3	Tr	ZO-1
				Ligero	---	---	ZO-2	ZO-4	ZO-1	ZO-1	
Producto del Ejemplo 3	3 Acrilica APV Al aceite	9,3 7,4	---	Nulo	Tr	0	0	0	0	0	ZO-7
				Nulo	0	0	0	0	0	0	
				Nulo	---	---	0	0	0	0	
Producto del Ejemplo 4	4 Acrilica APV Al aceite	9,1 7,4	---	Moderado	0	0	0	ZO-2	ZO-7	ZO-1	ZO-1
				Moderado	0	0	0	Tr	ZO-5	ZO-5	ZO-5
				Nulo	---	---	ZO-4	ZO-5	ZO-2	ZO-2	
Producto del Ejemplo 5	5 Acrilica APV Al aceite	9,3 8,4	---	Nulo	ZO-3	ZO-1	ZO-2	ZO-2	ZO-3	ZO-1	ZO-1
				Ligero	ZO-6	ZO-5	Tr	ZO-f	ZO-2	ZO-2	
				Ligero	---	---	ZO-4	ZO-5	ZO-5	ZO-5	
Producto del Ejemplo 6	6 Acrilica APV Al aceite	7,2 7,2	---	Moderado	ZO-3	0	0	Tr	ZO-3	ZO-3	ZO-3
				Nulo	ZO-1	0	0	Tr	ZO-5	ZO-5	ZO-5
				Nulo	---	---	ZO-3	ZO-5	ZO-5	ZO-5	



Tabla I (Continuación)

Biocida	Producto del Ejemplo 7	Producto del Ejemplo 8	Pintura	pH	Efecto sobre el olor de la pintura	Actividad Biocida						
						Bacterias			Hongos			
						A	B	C	D	E	F	
Bis (fenilmercurio) dodecenilsuccinato (Super ad-it)	Acrilica APV Al aceite	Acrilica APV Al aceite	8,9 7,3 --	Nulo Ligero Nulo	0 0 --	0	0	0	0	0	0	0
						0	0	0	Tr	0	0	0
						0	0	0	ZO-3	ZO-6	ZO-3	ZO-3
2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina (Dow 1013)	Acrilica APV Al aceite	Acrilica APV Al aceite	7,2 6,5 --	Nulo Nulo Nulo	0 ZO-1 --	0	0	0	ZO-3	ZO-2	ZO-2	ZO-3
						0	0	0	ZO-3	ZO-2	ZO-2	ZO-3
						0	0	0	ZO-2	ZO-2	ZO-2	ZO-3
Bis (fenilmercurio) dodecenilsuccinato (Super ad-it)	Acrilica APV Al aceite	Acrilica APV Al aceite	8,4 6,9 --	Nulo Nulo Nulo	ZO-9 ZO-10 --	0	0	0	ZO-6	ZO-1	ZO-1	ZO-10
						0	0	0	ZO-7	ZO-6	ZO-6	ZO-13
						0	0	0	ZO-8	ZO-42	ZO-42	ZO-10
2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina (Dow 1013)	Acrilica APV Al aceite	Acrilica APV Al aceite	9,2 7,3 --	Nulo Nulo Nulo	ZO-8 ZO-8 --	0	0	0	ZO-13	ZO-7	ZO-6	ZO-6
						0	0	0	ZO-13	ZO-10	ZO-10	ZO-6
						0	0	0	ZO-12	ZO-10	ZO-10	ZO-9

401846



401846



Tabla II

Actividad de N¹-triclorometilmercapto-3-
-cloroindazol como herbicida para des-
pués del brote

	Dosis de Aplicación (kg/hectárea)	<u>Actividad Herbicida</u>		
		22,4	11,2	5,6
5	<u>Especies Vegetales:</u>			
	Trébol	4	3	2
	Soja	3	2	2
10	Remolacha	4	4	3
	Algodón	2	2	2
	Maíz	2	2	2
	Avena	5	2	1
	Mostaza	5	3	1
15	Maravilla	2	2	1
	Trigo sarraceno	5	3	2
	Ballico	4	3	1
	Hierba rastrera	5	2	1
	Carricera	3	2	2

20

25

401846



Tabla III.

Actividad de N¹-triclorometilmercapto-3-
-cloroindazol como fungicida del suelo

Dosis de Apli- cación (kg/hec- tárea	Sclerotium rolfsii	Pythium sp.	Rhizoctonia solani	Fusarium oxysporum
336	5	5	4	5
168	4	1	4	3
84	2	1	1	1

Los términos y expresiones que se han emplea-
do, se utilizan como términos de descripción y no de limi-
tación. No se tiene intención alguna en el empleo de di-
chos términos y expresiones de excluir cualesquiera equi-
valentes de las características indicadas y descritas o
porciones de los mismos, sino que se reconoce que son posi-
bles diversas modificaciones dentro del alcance de la in-
vención que se reivindica.

401846

25 MAY 1972

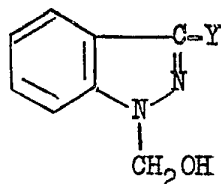


5 La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América, con fecha 10 de -
Mayo de 1.971, bajo el número 141.999, se acoge a los be-
neficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

10 REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención, propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención, en España, por VEINTE años, son los
siguientes:

1.- Procedimiento para preparar compuestos que
tienen la fórmula estructural



25

401846

25



en donde Y representa halógeno, que comprende calentar un 3-haloindazol con formaldehído ó paraformaldehído.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el N¹-hidroximetil-3-haloindazol se calienta con un haluro de trihalometilsulfenilo para formar el compuesto de N¹-trialometilmercapto correspondiente.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el N¹-hidroximetil-3-haloindazol se calienta con un haluro de tionilo para formar el compuesto de N¹-halometilo correspondiente.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, en donde el N¹-halometil-3-haloindazol se calienta con un tiocianato de metal alcalino para formar el compuesto de N¹-tiocianatometilo correspondiente.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el N¹-hidroximetil-3-haloindazol se calienta con un isocianato de alcohol para formar el compuesto de N¹-(N-alcohol-carbamoil-metilo) correspondiente.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el N¹-hidroximetil-3-haloindazol se calienta con una hidrazina para formar el compuesto de N¹-(hidrazinometilo) correspondiente.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la hidrazina es 1,1-dimetilhidrazina.

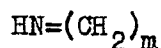
25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1,

401846

25 MAY 1972



en donde el N¹-hidroximetil-3-haloindazol se calienta con una alcoholenimina que tiene la fórmula estructural



5 en donde m es un número entero del intervalo de 4 a 8, para formar el compuesto de N¹-(alcoholeniminometilo) correspondiente.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el N¹-hidroximetil-3-haloindazol se calienta con un haluro de ácido halogenado para formar el compuesto de N¹-(haloacetoximetilo) correspondiente.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, en donde el haluro de ácido halogenado es cloruro de cloroacetilo.

11.- Procedimiento según la reivindicación 9, en donde el halogenuro de ácido halogenado es cloruro de 3,4-diclorobenzilo.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el 3-haloindazol se calienta con un haluro de ácido halogenado para formar el compuesto de N¹-(haloacetoxi) correspondiente.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, en donde el haluro de ácido halogenado es cloruro de cloroacetilo.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13,

401846



en donde el haluro de ácido halogenado es cloruro de 3,4-diclorobenzoilo.

15.- Procedimiento para preparar 3-haloindazoles sustituidos en la posición N¹.

v

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

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

25 MAYO 1972

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizburu
Per Feder.

19-5-72
JAR.