

2220/90



KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

58.212/PA

K I V O N A T

68674

Helyettesített benzotiazol-származékok, eljárás előállítá-
sukra és herbicidként való alkalmazásuk

SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, BERLIN,

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A bejelentés napja: 1992. 05. 21.

Elsőbbsége: 1991. 05. 24. (P 41 17 508/5),

NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP92/01268

A nemzetközi közzététel száma: WO 92/20675

A találmány új, (I) általános képletű benzotiazol-
-származékokra, a képletben

X hidrogénatom, fluor- vagy klóratom,

Y hidrogénatom, fluor- vagy brómatom, 1-6 szénatomos
alkilcsoport vagy 1-6 szénatomos halogén-alkil-
-csoport,

Z a Z^1 - Z^8 képletű ~~és~~ általános csoportok egyike,
amelyekben

U és V oxigén- vagy kénatom;

n értéke 0 vagy 1;

W metilén-csoport vagy kénatom;

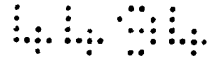
R^1 1-6 szénatomos alkilcsoport; és

R^2 és R^3 azonos vagy különböző és hidrogénatom vagy metilcsoport, a vegyületek előállítási eljárására és hebicidként való alkalmazására vonatkozik.

dr. Imre János

2222/90

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**



58.212/PA

G. & K.
Nemzetközi
Iroda
Postaszabás u. 10.
Fax: 153-3664

N 406
CO7D 117/04
CO7D 471/04
CO7D 517/04
CO7D 277/68
AOIN 43/80
AOIN 43/90

68674

Helyettesített benzotiazol-származékok, eljárás előállít-
ásukra és herbicidként való alkalmazásuk

SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT, BERLIN, *Berlin*
Berlin, NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

Feltalálók: GANZER Michael,
DORFMEISTER Gabriele,
~~F~~ANKE Wilfried,
JOHANN Gerh~~ar~~d,
REES Richard,
BERLIN, NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A bejelentés napja: 1992. 05. 21.
Elsőbbsége: 1991. 05. 24. (P 41 17 508~~5~~),
NÉMET SZÖVETSÉGI KÖZTÁRSASÁG

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP92/01268
A nemzetközi közzététel száma: WO 92/20675



A találmány új helyettesített benzotiazol-származékokra, a vegyületek előállítási eljárására és herbicidként való alkalmazására vonatkozik.

Ismert, hogy bizonyos benzofurán-származékok (EP 271 170) herbicid tulajdonságúak. Azonban ezen ismert vegyületek herbicid hatása nem mindig kielégítő vagy fontos termények esetében szelektivitási problémák jelentkezhetnek.

A 0 373 461 számú európai szabadalmi leírásban bizonyos herbicid hatású benzazolokat ismertetnek, amelyek 5-helyzetben helyettesítettek, például 3,4,5,6-tetrahidroftálimid-csoportot tartalmaznak. A benzotiazol-csoport 7-es helyzetében való kapcsolódás a vegyületek aktivitására váratlan hatással van.

A jelen találmány tárgya új vegyületek előállítása, amelyek a fenti hátrányokkal nem rendelkeznek és az ismert vegyületeknél jobb biológiai tulajdonságúak.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű benzotiazol-származékok, a képletben

- X hidrogénatom, fluor- vagy klóratom,
- Y hidrogénatom, fluor- vagy brómatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport vagy 1-6 szénatomos halogén-alkil-csoport,
- Z a Z^1-Z^8 képletű vagy általános képletű csoportok egyike, amelyekben
 - U és V oxigén- vagy kénatom;
 - n értéke 0 vagy 1;
 - W metiléncsoport vagy kénatom;



R^1 1-6 szénatomos alkilcsoport; és
 R^2 és R^3 azonos vagy különböző és hidrogénatom vagy metilcsoport;

meglepő módon kiváló szelektivitást mutatnak bizonyos termékek esetében, ugyanakkor érdekes herbicid hatást fejtenek ki.

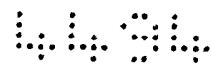
A "halogénatom" fluor-, klór-, bróm- és jódatomot jelent. A "halogén-alkil" meghatározás arra utal, hogy az alkilcsoport egy vagy több hidrogénatomját halogénatom helyettesíti.

Az (I) általános képletű vegyületek adott esetben különböző enantiomerek vagy geometriai izomerek formájában létezhetnek, ezek is a találmány körébe tartoznak.

A találmány szerinti (I) általános képletű vegyületeket az alábbi eljárásokkal állíthatjuk elő:

A) Z helyén Z^1 és Z^2 képletű csoportot tartalmazó vegyületek előállítására egy (II) általános képletű vegyületet, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, (III) vagy (IV) képletű vegyülettel reagáltatunk,

B) Z helyén Z^3 általános képletű csoportot tartalmazó vegyület előállítására egy (V) általános képletű vegyületet, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott és U kénatom, egy (VI) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, amelyben R^4 hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport,



C) Z helyén Z^4 általános képletű csoportot tartalmazó vegyületek előállítására egy (VII) általános képletű vegyületet,

amelyben X, Y és V jelentése az (I) általános képletre megadott, és n értéke 1, ciklizálunk,

D) Z helyén Z^5 általános képletű csoportot tartalmazó vegyületek előállítására egy (V) általános képletű vegyületet, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott és U kénatom, egy (VIII) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, a képletben R^2 , R^3 és W jelentése az (I) általános képletre megadott, és a kapott vegyületet oxidálószer jelenlétében tiazolgyűrűt tartalmazó származékká ciklizáljuk,

E) Z helyén Z^6 képletű csoportot tartalmazó vegyület előállítására egy (IX) általános képletű vegyületet, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, foszfor-halogeniddel, foszfor-oxi-halogeniddel, foszfénnel, tionil-kloriddal vagy oxalil-kloriddal reagáltatunk,

F) Z helyén Z^7 képletű csoportot tartalmazó vegyületek előállítására egy (X) általános képletű vegyületet, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, egy (XI) általános képletű vegyülettel, amelyben R^5 1-4 szénatomos alkilcsoport, közömbös oldószerben, foszfor-pentoxid jelenlétében reagáltatunk, vagy



G) Z helyén Z^8 általános képletű csoportot tartalmazó vegyületek előállítására egy (XII) általános képletű vegyületet, amelyben R^1 , X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, foszfénnel, tiofoszfénnel vagy ezek funkciós származékával reagáltatunk.

Az A) eljárás szerinti reakciót alkalmasan úgy végezzük, hogy a (II) általános képletű kiindulási anyagot megfelelő oldószerben, 20°C és 200°C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk a (III) vagy (IV) általános képletű vegyülettel, és az anhidridet 1 ekvivalens (II) általános képletű aminra számítva 1-3 ekvivalensnyi mennyiségben alkalmazzuk. A reakcióidő 1 és 24 óra között változik.

Az A) eljárás szerinti reakciót megfelelő módon 20°C és 200°C közötti hőmérsékleten, adott esetben oldószer jelenlétében játszhatjuk le, az anhidridet a (II) általános képletű anilin 1 ekvivalensére vonatkoztatva 1-3 ekvivalensnyi mennyiségben alkalmazzuk. A reakcióidő 1-24 óra.

Általában a reakciót sav, például ecetsav jelenlétében végezzük, ugyanakkor a sav például oldószerként is szolgálhat. Lehetséges azonban mindkét reakciópartnert közömbös oldószerben, például toluolban reagáltatni, oly módon, hogy katalitikus mennyiségű ecetsavat és dehidratálószerként egy szerves bázist adunk a reakcióelegyhez. Arra is van mód, hogy a reakciót közömbös oldószerként például metilén-dikloridban vagy dimetil-szulfidban játszhatjuk le, és a kapott (XIII) vagy (XIV) általános képletű addíciós közbenső termékeket, a képletekben X és Y jelentése az (I) általános



képletre megadott, egy savanhidriddel, például ecetsavanhidriddel ciklizáljuk.

Néhány (II) általános képletű, kiindulási anyagként használt anilin ismert [Chem. Pharm. Bull. 27(1), 1-11 (1979), X = hidrogénatom], míg mások újak (X = fluor- vagy klóratom), és az [A] reakcióvázlat szerinti eljáráshoz hasonló módon előállíthatók.

A B) eljárásnak megfelelő reakciót alkalmasan úgy végezzük, hogy a kiindulási anyagot szerves oldószerben, adott esetben valamely szerves bázis, így trietil-amin vagy piridin katalitikus és ekvimoláris közötti mennyiségének jelenlétében hosszú ideig, például 0,5 és 15 óra közötti ideig, 20°C és az alkalmazott oldószer forráspontja közötti hőmérsékleten reagáltatjuk.

Megfelelő oldószer azok, amelyek a reakció körülményeivel szemben közömbösek, ilyen a toluol, acetone, acetonitril, dimetil-formamid, dietil-éter, tetrahidrofurán, dioxán, etanol vagy metanol.

Adott esetben a nem ciklizált (XV) általános képletű közbenső terméket, amelyben R^4 , X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, ásványi sav, például hidrogénklorid, vagy bázis, például nátrium-metanolát hozzáadásával és adott esetben az oldószer forráspontjáig való melegítés közben ciklizálhatjuk.

Az (V) általános képletű izocianátot vagy izotiocianátot ehhez a reakcióhoz ismert módon, a (II) általános képletű anilinekből állíthatjuk elő.



A C) eljárást úgy valósíthatjuk meg, hogy a (VII) általános képletű karbamidot, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott és V oxigénatom, tionil-kloriddal vagy a (VII) általános képletű tiokarbamidot, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott és V kénatom, erős ásványi savval, például hidrogén-kloriddal, hidrogén-bromiddal vagy kénsavval 0 és 150°C közötti hőmérsékleten ciklizáljuk. A reakcióidő 0,5-24 óra.

Adott esetben a reakciót szerves oldószer, például dietil-éter, tetrahydrofuran, dioxán, metilén-diklorid, kloroform, metanol vagy etanol hozzáadásával is megvalósíthatjuk. A reakcióelegyet például nátrium-karbonáttal való semlegesítés után a szokásos módon dolgozhatjuk fel.

A D) eljárás szerinti reakciót közömbös oldószerben, például dietil-éterben, metilén-dikloridban, kloroformban vagy etil-acetátban, -50 és +50°C közötti hőmérsékleten játszhatjuk le, oly módon, egy egy (V) általános képletű vegyületet, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott és U kénatom, egy (VIII) általános képletű vegyülettel reagáltatunk, amelyben R^2 , R^3 és W jelentése az (I) általános képletre megadott. A reakcióidő 0,5-10 óra. A keletkező (XVI) általános képletű vegyület, amelyben X, Y, R^2 , R^3 és W jelentése az (I) általános képletre megadott, termikusan labilis, és ezért előnyösen elkülönítés nélkül reagáltatjuk.

A gyűrű kialakítását általában oxidálószerrel, szerves oldószerben végezzük. Megfelelő szerves oldószerek a közöm-



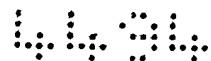
bős oldószeres, így például a metilén-diklorid, kloroform, dimetil-formamid vagy etil-acetát. A gyűrűzárás kondenzációs reakcióját oxidálószerrel, szokásosan használt savmegkötő jelenlétében játszadjuk le. Megfelelő savmegkötő anyagok a szerves bázisok, például a trietil-amin, piridin, dimetil-anilin vagy szervetlen bázisok, így a nátrium-hidroxid vagy nátrium-karbonát. Az alkalmazható oxidálószeres többek között a bróm, klór vagy a nátrium-hipoklorit.

Az E) eljárás szerinti reakciót adott esetben oldószer jelenlétében vagy távollétében végezhetjük. A reakció hőmérséklete szobahőmérséklet és 180°C között változik, előnyösen azonban a reakcióelegy forráshőmérséklete. Megfelelő oldószeres a metilén-diklorid, kloroform, benzol, toluol, klór-benzol, diklór-benzol vagy xilol valamint a reagensekkel szemben közömbös más oldószeres.

Az E) eljárás (IX) általános képletű kiindulási anyagát egy (X) általános képletű vegyület, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, és egy (XVII) általános képletű vegyület, amelyben R⁶ 1-4 szénatomos alkilcsoport, reakciójával kapjuk a [B] reakcióvázlaton látható módon.

A reakciót előnyösen oldószerben 80°C és 200°C közötti hőmérsékleten, 0,5 és 20 óra közötti ideig végezzük. Alkalmos oldószeres többek között az etanol, toluol, xilol vagy az ecetsav.

A (IX) általános képletű vegyületek tautomer formában létezhetnek. Az egyszerűség kedvéért azonban csak a (IX)



általános képlettel jellemezhető ábrázoljuk.

Az eljárásban kiindulási anyagként használt (X) általános képletű hidrazinokat ismert módon, a (II) általános képletű anilinekből kaphatjuk; amelyek képletében X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, mégpedig vizes savas szuszpenzióban, -20°C és $+20^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten, nátrium-nitrittel, majd redukálószerrel, például ón-klorid-dal végzett redukcióval.

Az F) eljárásnak megfelelően a (X) és (XI) általános képletű kiindulási anyagokat foszfor-pentoxid jelenlétében, alkalmas oldószerben, 20°C és 150°C közötti hőmérsékleten, előnyösen azonban az oldószer forráspontján reagáltatjuk. Megfelelő oldószernek többek között a halogénezett szénhidrogének, így például a metilén-diklorid vagy kloroform, vagy az aromás szénhidrogének, például a benzol, xilol, klór-benzol vagy diklór-benzol. A reakcióidő 0,5-15 óra.

A G) eljárás szerinti reakciót megfelelő oldószer jelenlétében vagy távollétében végezzük. Ilyen oldószer például a dimetil-szulfoxid, a halogénezett szénhidrogének, így a benzol, toluol, xilol, klór-benzol és diklór-benzol valamint a reakciópartnerekkel szemben közömbös más oldószernek, például a dietil-éter, tetrahidrofurán vagy dimetil-formamid.

A (XII) általános képletű kiindulási anyagot egy (X) általános képletű hidrazinból, amelyben X és Y jelentése az (I) általános képletre megadott, és egy (XVIII) általános képletű savszármazékból, amelyben R^1 jelentése az (I) általános képletre megadott és R^7 1-4 szénatomos alkoxicsoport



vagy halogénatom, a [C] reakcióvázlatnak megfelelően állíthatjuk elő.

A (II), (V), (X) és (XX) általános képletű vegyületek, azzal a megkötéssel, hogy a (II) és (XX) általános képletben X nem jelenthet hidrogénatomot, újak és a találmány tárgyát képezik.

Azok a kiindulási anyagok, amelyek előállítását nem írjuk le, az ismert eljárásokhoz hasonló módon állíthatók elő.

A találmány szerinti vegyületek feldolgozását a szokásos módon végezhetjük. A tisztításhoz általában átkristályosítást vagy oszlopkromatográfiás eljárást használunk.

A találmány szerinti vegyületek általában szintelen vagy halványsárga színű kristályos vagy viszkózus anyagok, amelyek rendszerint klórozott szénhidrogénekben, így metilén-dikloridban vagy kloroformban, éterekben, így dietil-éterben vagy tetrahidrofuránban, alkoholokban, így metanolban vagy etanolban, ketonokban, így acetonban vagy butanonban, amidokban, így dimetil-formamidban vagy szulfoxidokban, így dimetil-szulfoxidban igen jól oldódnak.

A találmány szerinti vegyületek jó herbicid hatást mutatnak a széleslevelű gyomokkal és fűekkel szemben. A találmány szerinti vegyületeket különféle termények, például repce, répa, szója, gyapot, rizs, zab, búza és más gabonák esetében szelektíven alkalmazhatjuk. Egyes hatásos anyagok különösen alkalmas szelektív herbicidek a répa, gyapot, szója és gabonák esetében. Azonban a vegyületek évelő ültetvé-



nyeken, így például erdőkben, díszfa-, gyümölcs-, szőlő-, citrusfélék, dió-, banán-, kávé-, tea-, gumi-, olajpálma-, kakaó-, bogyós gyümölcs- és komlóültetvényeken és egynyári növények esetében is használhatók szelektív gyomirtásra.

A találmány szerinti vegyületek például az alábbi növényfajok ellen alkalmazhatók:

kétszikű gyomok közül a Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Brassica, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Lamium, Veronica, Abutilon, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea és Chrysanthemum fajokhoz tartozókkal szemben;

az egyszikűek közül az Avena, Alopecurus, Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Poa, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Cyperus, Agropyron, Sagittaria, Monocharia, Fimbristylis, Eleocharis, Ischaemum és Apera fajokhoz tartozókkal szemben.

Az alkalmazási arány a kikelés előtti vagy utáni felhasználástól függően 0,001 és 5 kg/ha között változik.

A találmány szerinti vegyületek defoliánsként, deszikkánsként és totális herbicidekként is alkalmazhatók.

A találmány szerinti vegyületeket önmagukban vagy egy vagy több más hatásos szerrel együtt használhatjuk. Kívánt esetben más növényvédőszert vagy peszticidet adhatunk hozzá, a kezelés céljától függően. Amikor a hatás szélesítése kívánatos, más herbicidekkel együtt is alkalmazhatjuk.



A fenti vonatkozásban megfelelő gyomirtó hatású partnerek többek között a Weed Abstract 39(1) (1990) irodalmi helyen a "List of common names and abbreviations employed for currently used herbicides and plant growth regulators" cím alatt felsorolt hatóanyagok.

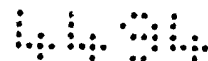
A hatás intenzitását és sebességét növelhetjük például alkalmas adjuvánsok, így szerves oldószerek, nedvesítő anyagok és olajok hozzáadásával. Az ilyen adalékanyagok csökkenthetik a dózist is.

A megjelölt hatóanyagok vagy keverékek például porok, porozószerkepek, granulák, oldatok, emulziók vagy szuszpenziók formájában, folyékony és/vagy szilárd hordozókkal és/vagy hígítókkal, és adott esetben kötő-, nedvesítő-, emulgeáló- és/vagy diszpergáló adjuvánsokkal együtt használhatók megfelelően.

Alkalmas folyékony hordozók például az alifás és aromás szénhidrogének, így a benzol, toluol, xilol, ciklohexanon, izoforon, dimetil-szulfoxid, dimetil-formamid vagy más ásványolaj-frakciók és növényi olajok.

Megfelelő szilárd hordozók többek között az ásványok, például a bentonit, szilikagél, talkum, kaolin, attapulgit, mészkő, homok és növényi termékek, például lisztek.

Felületaktív szerekként például kalcium-lignoszulfát, polioxietilénalkil-fenil-éterek, naftalinszulfonsavak és sóik, fenolszulfonsavak és sóik, formaldehid-kondenzátumok, zsíralkohol-szulfátok valamint helyettesített benzolszulfonsavak és sóik alkalmazhatók.



A különféle készítményekben a hatóanyag(ok) %-os mennyisége széles határok között változhat. Például a készítmények kb. 10-90 tömeg% hatóanyagot és kb. 90-10 tömeg% folyékony vagy szilárd hordozót, valamint legfeljebb 20 tömeg% felületaktív anyagot tartalmazhatnak.

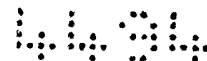
A szereket a szokásos módon, például vízzel mint hordozóval készült permetelegyként, megközelítőleg 100-1000 l/ha térfogatban alkalmazhatjuk. Az alkalmazás történhet kistérfogatú vagy ultra-kis-térfogatú technikák felhasználásával vagy úgynevezett mikrogranulák formájában.

Ezen készítményeket ismert módon, például őrlési vagy keverési eljárásokkal állíthatjuk elő. Kivánt esetben az egyes komponenseket közvetlenül a felhasználás előtt, például az úgynevezett általánosan használt tank-keverési eljárással elegyíthetjük.

Készítményeket például az alábbi komponensekből állíthatunk elő.

A) Nedvesíthető por

1. 20 tömeg% hatóanyag
68 tömeg% kaolin
10 tömeg% kalcium-lignoszulfonát
2 tömeg% dialkil-naftalinszulfonát
2. 40 tömeg% hatóanyag
25 tömeg% kaolin
25 tömeg% kolloidális kovasav
8 tömeg% kalcium-lignoszulfonát
2 tömeg% N-metil-N-oleil-aurin-nátrium-só



B) Paszta

- 45 tömeg% hatóanyag
- 5 tömeg% nátrium-alumínium-szilikát
- 15 tömeg% cetil-poliglikol-éter 8 mol etilén-oxiddal
- 2 tömeg% orsóolaj
- 10 tömeg% polietilénglikol
- 23 tömeg% víz

C) Emulgeálható koncentrátum

- 20 tömeg% hatóanyag
- 75 tömeg% izoforon
- 2 tömeg% ricinusolaj
- 3 tömeg% kalcium-dodecil-benzolszulfonát

A következő példák a találmány szerinti vegyületek előállítását szemléltetik.

1.01 példa (A) eljárás)

N-(2,4-Diklór-6-fluor-benzotiazol-7-il)-3,4,5,6-tetrahidroftálimid

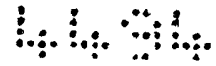
6 g 7-amino-2,4-diklór-6-fluor-benzotiazol és 4,3 g 3,4,5,6-tetrahidroftálsavanhidrid 50 ml ecetsavval készült oldatát visszafolyatás közben 5 órán át forraljuk. Lehűtés után a reakcióoldatot 200 ml jeges vízre öntjük, és a kivált kristályokat elválasztjuk. 50°C-on, vákuumban való szárítás után a terméket oszlopkromatográfiásan tisztítjuk.

Hozam: 6,6 g (70 %), op. 139-141°C



Az A) eljárásban leírthoz hasonló módon állítjuk elő a táblázatban látható (I) általános képletű vegyületeket.

Példa	X	Y	Z	Fizikai állandó op. (°C)/n _D ^o
1.02	H	Cl	Z ¹	68-69
1.03	H	OCH ₃	Z ¹	170-178
1.04	F	Cl	Z ²	133-135
1.05	Cl	Cl	Z ¹	169-171
1.06	F	Br	Z ¹	137
1.07	F	CH ₃	Z ¹	166-168
1.08	F	H	Z ¹	174-176
1.09	F	CF ₃	Z ¹	145-146
1.10	F	C ₂ H ₅	Z ¹	143-145
1.11	F	i-C ₃ F ₇	Z ¹	125-127
1.12	F	CH ₂ Cl	Z ¹	151-153
1.13	F	C ₂ F ₅	Z ¹	
1.14	F	C ₃ F ₇	Z ¹	1,5165 (34,2°)
1.15	F	CH ₂ Br	Z ¹	
1.16	F	c-C ₆ H ₁₁	Z ¹	57-59
1.17	F	t-C ₄ H ₉	Z ¹	126-128
1.18	F	n-C ₄ H ₉	Z ¹	
1.19	F	i-C ₅ H ₁₁	Z ¹	
1.20	F	n-C ₆ H ₁₃	Z ¹	



A kiindulási anyagok előállítása

2,4-Diklór-6-fluor-7-nitro-benzotiazol

23,7 g 2,4-diklór-6-fluor-benzotiazolt 100 ml tömény kénsavban oldunk, és az oldatot 0°C-ra hűtjük, majd lassan, cseppenként 14 ml tömény kénsav és 14 ml 100%-os salétromsav elegyét adjuk hozzá. Az elegyet 3 órán át keverjük, azután 500 ml jeges vízbe öntjük. A kivált kristályokat szűrjük, vízzel semlegesre mossuk, végül vákuumban szárítjuk.

Hozam: 22,7 g (az elméleti 79 %-a); op. 110-112°C

Hasonló módon állítjuk elő a következő táblázatban látható (XX) általános képletű vegyületeket.

X	Y	Fizikai állandó op. (°C)
Cl	Cl	119-121
F	Br	147-149
F	CH ₃	140-142
F	H	

7-Amino-2,4-diklór-6-fluor-benzotiazol

40 ml 5 %-os vizes ecetsav-oldathoz 5 g vasport adunk. Az elegyet forrásig melegítjük és 5 g 2,4-diklór-6-fluor-7-nitro-benzotiazol 40 ml ecetsavval és 40 ml etil-acetáttal készült oldatát adjuk hozzá. Az elegyet 2 órán át visszafo-



lyatás közben forraljuk, majd hűtés után celiten át szűrjük. A fázisokat elválasztjuk, és a vizes fázist etil-acetáttal extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal és vízzel mossuk, majd magnézium-szulfáton szárítjuk.

Hozam: 4,3 g (az elmélet 97 %-a); op. 173°C.

Hasonló módon állítjuk elő a következő táblázatban látható (II) általános képletű vegyületeket.

X	Y	Fizikai állandó op. (°C)
Cl	Cl	194-196
F	Br	159-161
F	CH ₃	133-134
F	H	154-156
F	CF ₃	148-150

2.01.példa (B) eljárás)

N-(2,4-Diklór-6-fluor-benzotiazol-7-il)-perhidroimid-
azo[1,5-a]piridin-1,3-dion

4,2 g 2,4-diklór-6-fluor-7-izocianáto-benzotiazol 50 ml tetrahidrofuránnal készült oldatához 2,6 g etil-piperidin-2-karboxilátot adunk, és az elegyet 5 órán át visszafolya-



tás közben forraljuk. Lehűtés után az oldószert vákuumban eltávolítjuk, és a maradékot néhány alkalommal etil-acetátból átkritályosítjuk.

Hozam: 2,5 g (az elméleti 42%-a); op. 168-170°C.

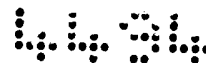
Hasonló módon állítjuk elő az alábbi táblázatban látható (I) általános képletű vegyületeket.

Példa	X	Y	U	Fizikai állandó op. (°C)
2.02	F	Cl	S	238-239
2.03	F	H	O	194-196
2.04	F	C ₂ H ₅	O	
2.05	F	C ₂ F ₅	O	
2.06	F	i-C ₃ H ₇	O	
2.07	F	n-C ₄ H ₉	O	
2.08	F	t-C ₄ H ₉	O	
2.09	F	n-C ₆ H ₁₁	O	

(V) általános képletű kiindulási anyag előállítása

2,4-Diklór-6-fluor-7-izocianáto-benzotiazol

5,1 g 7-amino-2,4-diklór-6-fluor-benzotiazol-hidroklorid 30 ml abszolút toluóllal készült szuszpenziójához szobahőmérsékleten 31 ml 20 %-os toluolos foszgénoldatot csepegtetünk. Az elegyet 8 órán át 100°C-on melegítjük, majd a



toluolt vákuumban eltávolítjuk. A maradékot hexánnal eldolgozzuk.

Hozam: 4,8 g (az elméleti 90 %-a); op. 95-98°C.

2,4-Diklór-6-fluor-7-izotiocianáto-benzotiazol

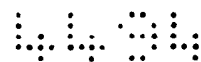
19,4 g tiofoszgén 100 ml metilén-dikloriddal készült oldatához 16,9 g kalcium-karbonát 100 ml vízzel készült szuszpenzióját adjuk. A fenti elegyhez 40 g 7-amino-2,4-diklór-6-fluor-benzotiazol 500 ml metilén-dikloriddal készült oldatát csepegtetjük 5°C-on, majd az elegyet 8 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A szilárd anyagot kiszűrjük, a fázisokat elválasztjuk, és a szerves fázist magnézium-szulfáton szárítjuk, majd bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiásan tisztítjuk, eluálószerként hexán és etil-acetát elegyét használjuk.

Hozam: 16 g (az elméleti 38 %-a); op. 80-81°C.

3.01 példa (C) eljárás)

2,4-Diklór-6-fluor-7-(perhidropirrolo[1,2-c]tiazol-3-ilidén-imino)-benzotiazol

1,9 g 2,4-diklór-6-fluor-7-[2-(hidroxi-metil)-pirrolidino-tiokarbonil-amino]-benzotiazolt 100 ml, hidrogén-kloriddal telített etanolban szobahőmérsékleten hagyunk állni 12 órán át, majd 60°C-on 4 órán át melegítünk. Az etanolt eztán lepároljuk, a maradékot metilén-dikloridban felvesszük és nátrium-hidrogén-karbonáttal kirázzuk, magnézium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográ-



fiásan tisztítjuk.

Hozam: 0,34 g (az elméleti 19 %-a); op. 115-116°C.

Hasonlóképpen állítjuk elő az alábbi (I) általános képletű vegyületet.

Példa	X	Y	n	V	Fizikai állandó op. (°C)
3.02	F	Cl	2	S	48-50

4.01 példa (D) eljárás)

2,4-Diklór-7-(6,6-dimetil-3,5,6,7-tetrahidropirrolo-[2,1-c][1,2,4]tiadiazol-3-ilidénamino)-6-fluor-benzotiazol

1,1 g 2-amino-4,4-dimetil-pirrolin-hidroklorid 20 ml metilén-dikloriddal készült szuszpenziójához 2 g 2,4-diklór-6-fluor-7-izotiocianáto-benzotiazol 10 ml metilén-dikloriddal készült oldatát csepegtetjük 0°C-on. Ezután 0,3 g nátrium-hidroxid 6 ml vízzel készült oldatát adjuk hozzá cseppenként 2°C-on, és azután az elegyet 3 órán át keverjük, miközben hagyjuk a hőmérsékletet 20°C-ra emelkedni. Az elegyet -10°C-ra hűtjük és 1 g bróm 10 ml metilén-dikloriddal készült oldatát adjuk hozzá lassan, cseppenként, majd az elegyet 1 órán át keverjük, s eközben hagyjuk a hőmérsékletet 10°C-ra emelkedni. Az oldatot vízzel és híg nátrium-



-karbonát-oldattal mossuk, magnézium-szulfáton szárítjuk, majd bepároljuk. A maradékot diizopropil-éterből átkristályosítjuk.

Hozam: 1,5 g (az elméleti 53 %-a); op. 134-136°C.

Hasonlóképpen állítjuk elő az alábbi táblázatban látható (I) általános képletű vegyületeket.

Példa	X	Y	W	R ²	R ³	Fizikai állandó op. (°C)
4.02	F	Cl	CH ₂	H	H	188-190
4.03	F	Cl	S	CH ₃	CH ₃	158-160
4.04	F	Cl	CH ₂	CH ₃	H	154-156
4.05	F	Br	CH ₂	CH ₃	CH ₃	
4.06	F	iC ₃ H ₇	CH ₂	CH ₃	CH ₃	
4.07	F	C ₂ H ₅	CH ₂	CH ₃	CH ₃	
4.08	F	H	CH ₂	CH ₃	CH ₃	

5.01 példa (F) eljárás)

3-Klór-2-(2,4-diklór-6-fluor-benzotiazol-7-il)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol

0,2 g 2-(2,4-diklór-6-fluor-benzotiazol-7-il)-1,3,4,5,6,7-hexahidro-2H-indazol-3-onhoz 2 ml foszfor-oxi-kloridot adunk, és az elegyet egy órán át keverés és visszafolyatás



közben forraljuk. Hűtés után jeges vízbe öntjük és etil-acetáttal extraháljuk. A szerves extraktumot nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal és vízzel mossuk, majd magnézium-szulfáton szárítjuk, végül bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiásan tisztítjuk.

Hozam: 0,07 g (az elméleti 32%-a); op. 161-163°C².

A kiindulási anyag előállítása

2,4-Diklór-6-fluor-7-hidrazino-benzotiazol

14,7 g 7-amino-2,4-diklór-6-fluor-benzotiazolt 128 ml tömény sósavban oldunk, és az oldatot 30 percig szobahőmérsékleten keverjük. Eután -5°C-ra hűtjük, és nagyon lassan, 4,5 g nátrium-nitrit 9,5 ml vízzel készült oldatát csepegtetjük hozzá. Az elegyet egy órán át keverjük, majd -15°C-ra hűtjük. Ezen a hőmérsékleten 31,5 g ón(II)-klorid 19 ml tömény sósavval készült oldatát csepegtetjük hozzá olyan sebességgel, hogy a hőmérséklet -8°C fölé ne emelkedjen. Az elegyet egy órán át keverjük, majd nátrium-karbonáttal - hűtés közben - meglúgosítjuk, és metilén-dikloriddal extraháljuk. Az extraktumot magnézium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. Hozam: 7,8 g (az elméleti 50 %-a); op. 162-180°C.

2-(2,4-Diklór-6-fluor-benzotiazol-7-il)-1,3,4,5,6,7-hexahidro-2H-indazol-3-on

3 g 2,4-diklór-6-fluor-benzotiazol 15 ml ecetsavval készült oldatához 1,9 ml etil-2-ciklohexanon-karboxilátot a-



dunk, és az elegyet 2 órán át visszafolyatás közben forraljuk. Ezután az ecetsavat vákuumban eltávolítjuk, és a maradékot oszlopkromatográfiásan tisztítjuk.

Hozam: 0,21 g (az elméleti 5 %-a); op. 191-197°C.

6.01 példa (G) eljárás)

3-(2,4-Diklór-6-fluor-benzotiazol-7-il)-5-(1,1-dimetil- -etil)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on

1,4 g 2,4-diklór-6-fluor-7-[N-(2,2-dimetil-propanoil)-hidrazino]-benzotiazolt 8 ml 20%-os toluolos foszgén-oldatban oldunk, és az oldatot 8 órán át 100°C-on melegítjük. Lehűtés után a toluolt vákuumban eltávolítjuk, és a maradékot metilén-dikloridban felvesszük. Az extraktumot vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal és vízzel mossuk, magnézium-szulfáton szárítjuk és bepároljuk. A maradékot izopropanol és diizopropil-éter elegyéből átkristályosítjuk.

Hozam: 0,5 g (az elméleti 40 %-a); op. 157-158°C.

A kiindulási anyag előállítás

2,4-Diklór-6-fluor-7-[N-(2,2-dimetil-propanoil)-hidrazino]-benzotiazol

4,8 g 2,4-diklór-6-fluor-7-hidrazino-benzotiazol 38 ml toluollal készült oldatához 2,6 ml trietil-amint adunk, majd 2,4 ml pivaloil-kloridot csepegtetünk. Az elegyet szobahőmérsékleten 2 órán át keverjük. Ezután etil-acetáttal extraháljuk, vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal és vízzel mossuk, magnézium-szulfáton szárítjuk, majd bepároljuk. A maradékot oszlopkromatográfiásan tisztítjuk.



Hozam: 1,36 g (az elméleti 21 %-a); op. 184-185°C.

A következő példák a találmány szerinti vegyületek alkalmazási lehetőségeit mutatják be.

A) alkalmazási példa

Üvegházban, a feltüntetett növényfajtákat kikelés után a megadott, találmány szerinti vegyületek 0,03 kg hatóanyag/ha mennyiségével kezeltük. A találmány szerinti vegyületeket egyenletesen a növényekre permeteztük. A kezelés után két héttel a találmány szerinti vegyületek a Triticum (TRZAX) és a Brassica (BRSSS) búzafajok esetében nagy szelektivitást és kitűnő gyomirtó hatást mutattak. Az összehasonlító anyag nem volt ilyen hatékony és nem mutatott ilyen nagy szelektivitást.

Vegyület	BRSSS	TRZAX	GALAP	VERPE
1.02	-	-	3	-
1.01	0	0	3	4
3.01	0	1	3	-
3.02	1	0	3	-
4.03	1	0	3	-
Kezeletlen	0	0	0	0
Összehasonlító anyag:				
Oxadiazon	2	1	2	2

Bayer kód:

	0 = nincs károsodás
BRSSS = Brassica sp.	1 = 1-24%-os károsodás
TRZAX = Tritium aestivum	2 = 25-74%-os károsodás
GALAP = Galium aparine	3 = 75-89%-os károsodás
VERPE = Veronica persica	4 = 90-100%-os károsodás

B) alkalmazási példa

Üvegházban a következő táblázatban feltüntetett vegyületeket az adott mennyiségben alkalmaztuk. A hatóanyagokat a víz felszínére pipettáztuk. A vizsgálandó növények, amelyeket kikelés előtt kezeltünk, 1-3 leveles állapotú ORYSA, CYPDI és MOOVA voltak.

A találmány szerinti vegyületek nagy hatást mutattak a CYPDI és MOOVA fajokkal szemben, amelyek fontos rizs-gyomok, és ez a hatás jó szelektivitással párosult.



Vegyület	Vizes alkalmazás (kg/ha)	ORYSA	CYPDI	MOOVA
1.03	0,25	0	3	3
1.01	0,25	0	4	4
4.02	0,25	0	4	4
2.01	0,25	0	4	3
4.01	0,25	0	3	4
1.04	0,25	0	4	3
1.02	0,25	0	4	-
3.01	0,125	0	4	4
3.02	0,125	0	4	4
4.03	0,125	0	4	4
Kezeletlen		0	0	0

Bayer kód:

ORYSA = *Oryza sativa*

CYPDI = *Cyperus difformis*

MOOVA = *Monochoria vaginalis*

0 = nincs károsodás

1 = csekély károsodás

2 = közepes károsodás

3 = jelentős károsodás

4 = teljes pusztulás

Összehasonlító példa

Üvegházban a feltüntetett növényfajokat kikelés után, a megadott vegyületek 0,01 kg hatóanyag/ha mennyiségével ke-



zeltük. A vegyületeket 500 l/ha vízes emulzió formájában permeteztük egyenletesen a növényekre. Két nappal a kezelés után a találmány szerinti vegyület a búza (TRZAX) és (BRSSS) esetében nagy szelektivitást a gyomokkal szemben kitűnő hatékonyságot mutatott. Az összehasonlító anyag nem mutatott ilyen magas szelektivitást és hatékonyságot.

Vegyület	TRZAX	GALAP	POLLS	VERPE	VIOSS

a jelen találmány					
1.10 példája szerinti	0	4	4	4	3

összehasonlító:					
az EP 0373 461					
10. példája szerinti	0	2	2	3	2

Bayer kód:

TRZAX = Triticum aestivum	0 = nincs károsodás
GALAP = Galium aparine	1 = 1-24%-os károsodás
POLLS = Polygunom sp.	2 = 25-74%-os károsodás
VERPE = Veronica persica	3 = 75-89%-os károsodás
VIOSS = Viola sp.	4 = 90-100%-os károsodás



SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. (I) általános képletű helyettesített bezotiazol-
-származékok, amelyekben

- X hidrogénatom, fluor- vagy klóratom,
Y hidrogénatom, fluor- vagy brómatom, 1-6 szénatomos
alkilcsoport vagy 1-6 szénatomos halogén-alkil-
-csoport,
Z a Z^1 - Z^8 képletű és általános csoportok egyike,
amelyekben
U és V oxigén- vagy kénatom;
n értéke 0 vagy 1;
W metilén-csoport vagy kénatom;
 R^1 1-6 szénatomos alkilcsoport; és
 R^2 és R^3 azonos vagy különböző és hidrogénatom vagy
metilcsoport.

2. (II) általános képletű benzotiazol vegyületek, a
képletben

- R amino-, cianáto-, tiocianáto-, hidrazino- vagy nitrocso-
port,
X hidrogénatom, fluor- vagy klóratom; és
Y hidrogénatom, fluor- vagy brómatom, 1-6 szénatomos alkil-
csoport vagy 1-6 szénatomos halogén-alkil-csoport,
azzal a megkötéssel, hogy amikor R amino- vagy nitrocsoport,
X fluoratomot jelent,
mint herbicid vegyületek előállításának közbelső termékei.



3. Herbicid készítmény, amely az 1. igénypont szerinti vegyületet hordozókkal és hígítóanyagokkal együtt tartalmazza.

4. Eljárás gyomok irtására, azzal jellemezve, hogy az 1. igénypont szerinti vegyületeket a gyomokra vagy azok előfordulási helyére felvisszük.

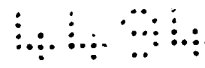
Gabdal Imre

dr. Imre János

A meghatalmazott:
Parragh Gáborné dr.
szabadványi ügyvivő
az S.B.G. és K. Budapesti Kereskedelmi
Szabadványi Irodája nevében
H-1061 Budapest, Dózsaköz u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

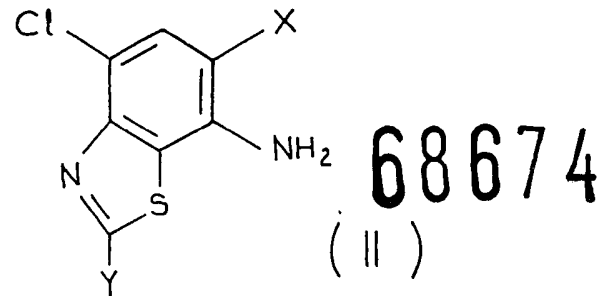
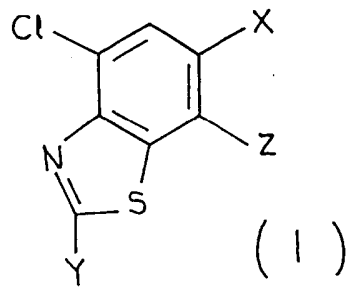
222/95

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

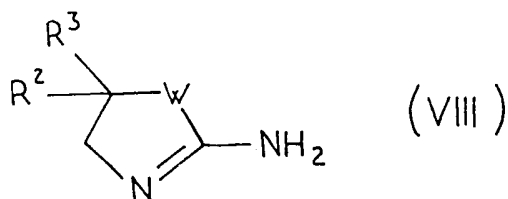
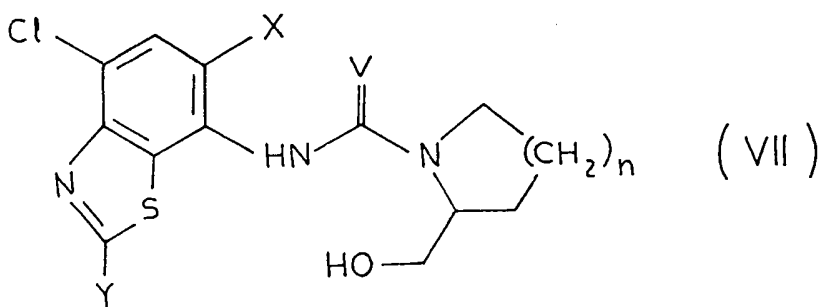
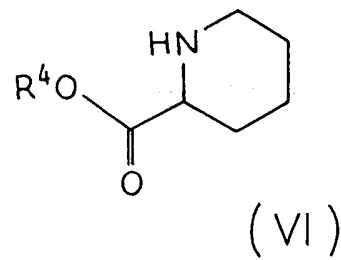
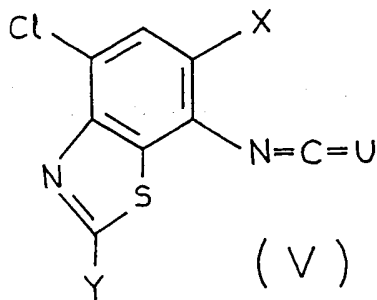
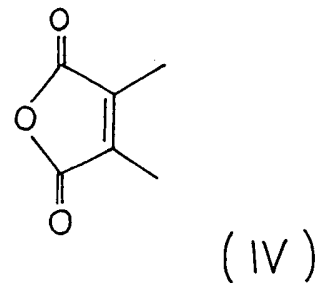
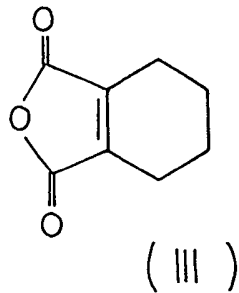


58212/Pa

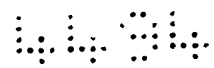
6/1



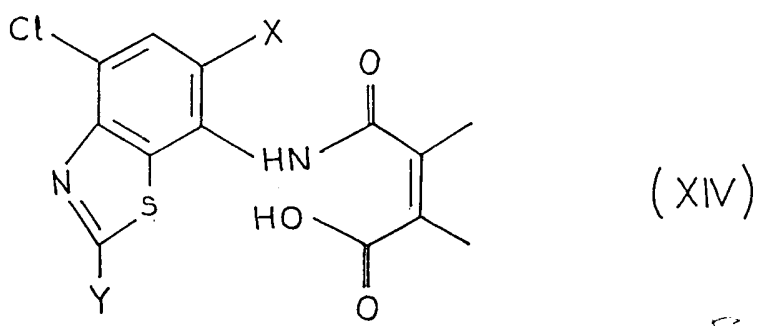
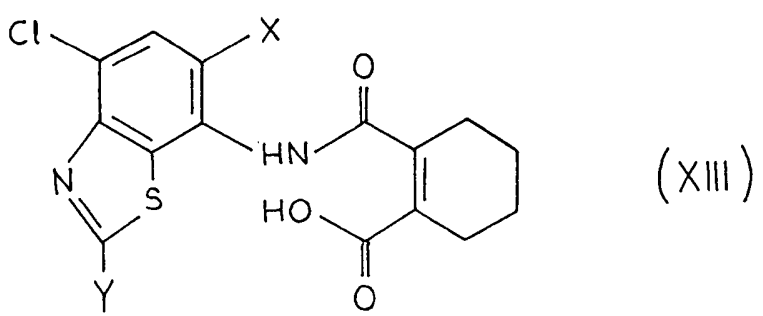
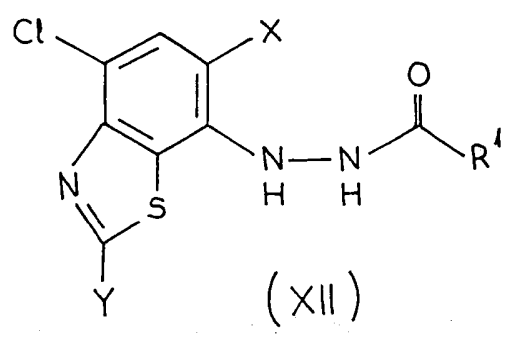
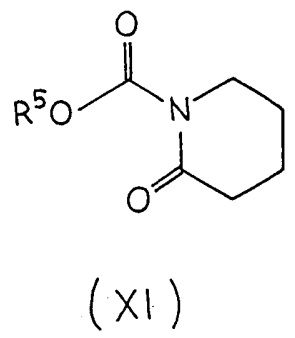
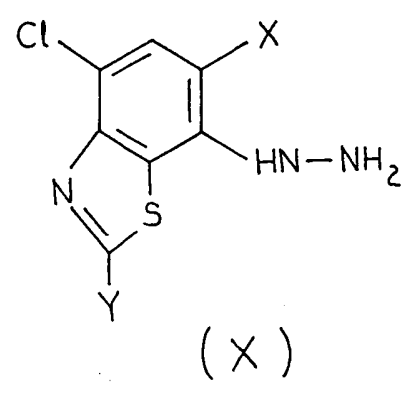
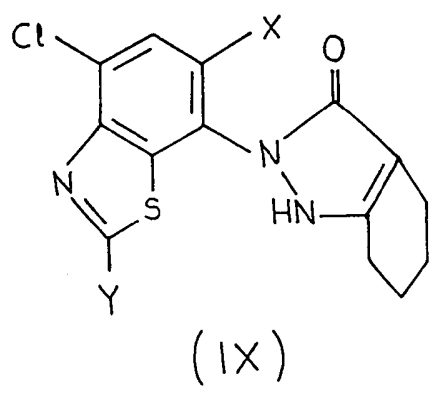
68674



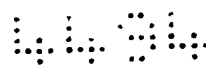
P. Parragh
Parragh Gáborné dr.
szabotázati ügyvivő
az S.B.G. & K. Budapesti Nérvetközti
Szabadalmi Iroda tagja
H-1051 Budapest, Dózsaház u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664



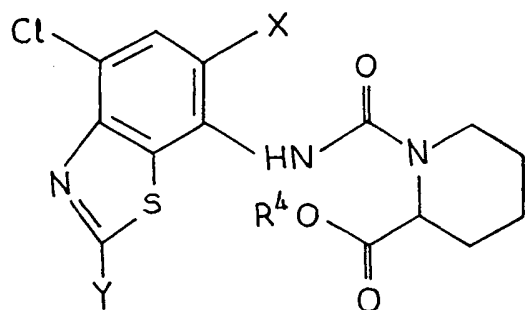
6/2



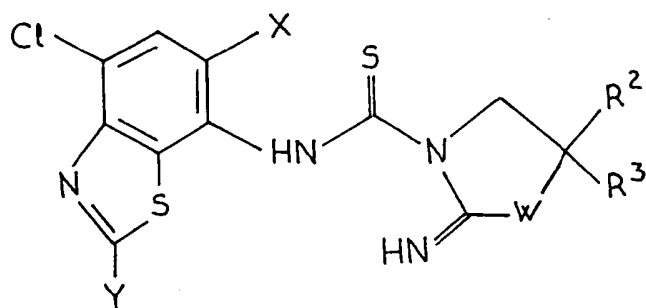
Parragh Gábor
Parragh Gáborné dr.
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Budapesti Szervezközi
Szabadalmi Irodájában
H-1051 Budapest, Deáktervező u. 10.
Telefon: 153-5733, Fax: 153-3664



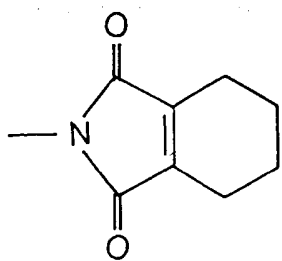
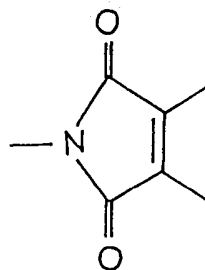
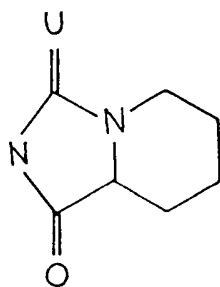
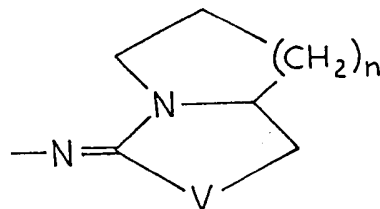
6/3



(XV)

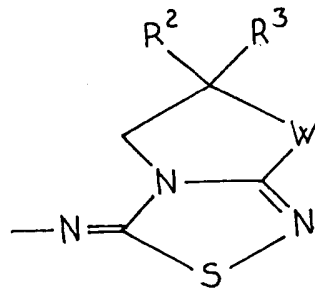


(XVI)

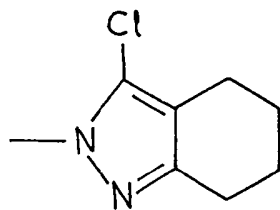
(Z¹)(Z²)(Z³)(Z⁴)

Parragh Csaborné dr.
szabványosított kézi írás
szabványosított kézi írás
szabványosított kézi írás
H-1051 Budapest, Dicsőszentmihály u. 10.
Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

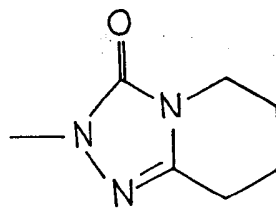
6/4



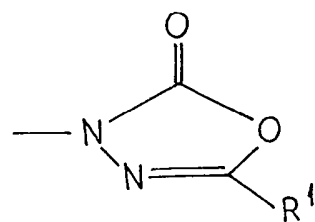
(Z⁵)



(Z⁶)



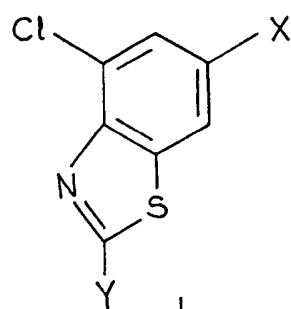
(Z⁷)



(Z⁸)

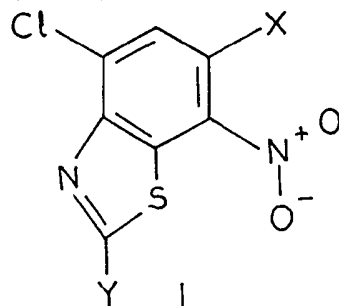
Parragh Gábor
Parragh Gáborné dr.
 Szabadalmi ügyvivő
 az S.B.G. & K. Budapesti Szervezetközi
 Szabadalmi Iroda tagja
 H-1061 Budapest, Dózsa u. 10.
 Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

[A] reakcióvázlat



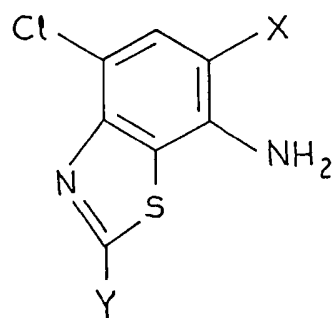
(XIX)

nitralás



(XX)

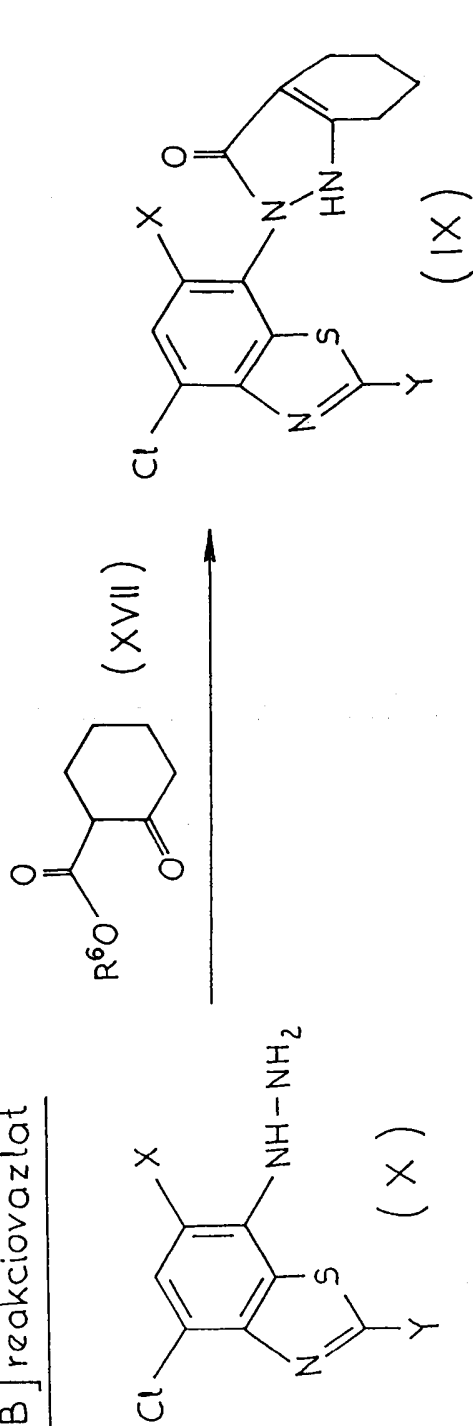
redukció



(II)

Parragh Gábor dr.
 szabványügyi ügyvivő
 az S.H.C. Rt. Budapesti Iparvédelmi
 Szolgálatának tagja
 H-1051 Budapest, Dózsa u. 10.
 Telefon: 153-3733, Fax: 153-3664

[B] reakcióvázlat



[C] reakcióvázlat

