

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

223426  
(11) (B1)

(22) Prihlášené 02 11 81  
(21) (FV 8023-81)

(40) Zverejnené 23 03 82

(45) Vydané 15 03 86

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
~~G 01 D 24/54~~

C07D 277/64

(75)

Autor vynálezu

SUTORIS VIKTOR prof. RNDr. CSc., HALGAŠ JÁN RNDr. CSc.,  
SEKERKA VLADIMÍR doc. RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54) 2-R-3-R<sup>1</sup>-substituované benzotiazóliové soli a spôsob ich prípravy

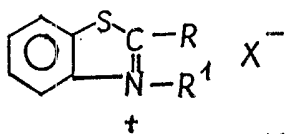
1

2

2-R-3-R<sup>1</sup>-substituované benzotiazóliové soli  
a spôsob ich prípravy.

Vynález sa týka odboru chémie. Účelom  
vynálezu je príprava nových látok 2-R-3-R<sup>1</sup>-  
substituovaných benzotiazóliových solí, kto-  
ré môžu nájsť uplatnenie v biologickom od-  
bore ako agrochemikálie, konkrétne v ob-  
lasti stimulátorov rastu.

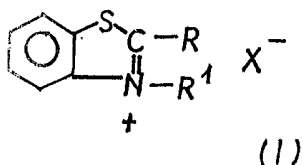
Uvedené látky možno pripraviť reakciou  
2-R-benzotiazolu, kde R značí H, CH<sub>3</sub> a  
C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> s R<sup>1</sup>X, kde R<sup>1</sup> značí metyl, etyl, propyl,  
alyl, propargyl, butyl, sek.butyl, karboxyme-  
tyl, metoxykarbonylmetyl, etoxykarbonyl-  
metyl, propoxykarbonylmetyl, izopropoxy-  
karbonylmetyl, alyloxykarbonylmetyl, pen-  
toxykarbonylmetyl, heptoxykarbonylmetyl,  
karboxyetyl, metoxykarbonyletyl, propoxy-  
karbonyletyl, benzyl, o-nitrobenzyl, a X  
znamená chloridovú, brómiovú, jódiovú,  
metosulfátovú a etosulfátovú skupinu. Látky  
podľa vynálezu sú charakterizované obec-  
ným vzorcom I



(I)

kde R, R<sup>1</sup> a X<sup>-</sup> majú vyššie uvedený význam.

Vynález sa týka 2-R-3-R<sup>1</sup>-substituovaných benzotiazólových solí obecného vzorca I



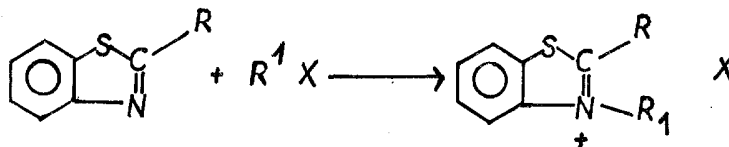
kde R znamená vodík, methyl a propyl, R<sup>1</sup> znamená metyl, etyl, propyl, alyl, propargyl, butyl, sek.butyl, karboxymetyl, metoxykarbonylmetyl, etoxykarbonylmetyl, propoxykarbonylmetyl, izopropoxykarbonylmetyl, alyloxykarbonylmetyl, pentoxykarbonylmetyl, heptoxykarbonylmetyl, karboxyetyl, metoxykarbonyletyl, propoxykarbonyletyl, benzyl a o-nitrobenzyl a X<sup>-</sup> znamená chloridovú, brómídvú, jódídvú, metosulfátovú a etosulfátovú skupinu a spôsobu ich prípravy.

Príprave 2-alkylbenzotiazólovým soliam bola venovaná veľká pozornosť, lebo ich metylová, resp. metylénová skupina v polohe 2 je aktívna a poskytuje kondenzačné reakcie s karbonylovými zlúčeninami. Produkty týchto reakcií našli uplatnenie pri výrobe farbív a ako prísady do fotografických emulzií [belg. pat. 591 664; Chem. Abstr. 55, 9129 (1961); USA pat. 3 113 864; Chem. Abstr. 60, 6387 (1964); Garmaice D.

L., Paris. G. Y., Komlossy J., Chambers C. H., McCrae R. C.: J. Med. Chem. 12, 30 (1969); Behera G. B., Kar J. N., Acharys R. C., Rout M. K.: J. Org. Chem. 38, 2164 (1973); Behera G. B., Sharma A.: Bull. Chem. Soc. Japan 52, 604 (1979)]. Práce zamerané na teoretické štúdium samotnej reakcie kvartérizácie sa zaoberajú prevažne 2-alkylderivátmi benzotiazolu alebo tiazolu [Azzaro M., Metzger J.: Bull. Soc. Chem. Fr. 1964, 1575; Deady L. W.: Aust. J. Chem. 26, 1949 (1973); Deady L. W., Davis M., Homfeld E.: Aust. J. Chem. 27, 1917, 1221 (1974)]. Syntézu z hľadiska vplyvu rozpúšťadla a teploty študovali [Elašvili Z. M., Devadze L. V., Džapavidze K. G.: Soobšč. Akad. Nauk Gruz. SSR 52, 351 (1968); Chem. Abstr. 70, 87 646 (1969); Kroehnke F., Friedrich W.: Chem. Ber. 96, 1195 (1963); Lochon P., Meheux P., Neel J.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 1093] a ďalší. Biologická účinnosť kvartérnych solí benzotiazolu nebola bližšie študovaná.

Podstata spôsobu prípravy 2-R-3-R<sup>1</sup>-substituovaných benzotiazólových solí podľa vynálezu spočíva v tom, že 2-R-benzotiazol, kde R má nižší význam, reaguje so zlúčeninou R<sup>1</sup>X, kde R<sup>1</sup> a X má nižší význam v prostredí organických rozpúšťadiel ako sú nižšie alifatické ketony, dimethylformamid pri teplote 50 až 60 °C po dobu 5 až 24 hod., pričom sa produkt čistí kryštalizáciou.

Uvedenú reakciu naznačuje schéma č. 1.



kde R znamená H, CH<sub>3</sub> a C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R<sub>1</sub> znamená metyl, etyl, propyl, alkyl, propargyl, butyl, sek.butyl, karboxymetyl, metoxykarbonylmetyl, etoxykarbonylmetyl, propoxykarbonylmetyl, izopropoxykarbonylmetyl, alyloxykarbonylmetyl, pentoxykarbonylmetyl, heptoxykarbonylmetyl, karboxyetyl, metoxykarbonyletyl, propoxykarbonyletyl, benzyl a o-nitrobenzyl, a X znamená chloridovú, brómídvú, jódídvú, metosulfátovú a etosulfátovú skupinu.

#### Príklad 1

Príprava 3-etylbenzotiazóliummetosulfátu (II)

13,5 g (0,1 mol) benzotiazolu a 15,4 g (0,1 mol) dietylsulfátu zreaguje stáť pri normálnej teplote po dobu 8 hod. Kryštalizácia sa uskutočnila zo zmesi etanol a éter (1:2).

#### Príklad 2

Príprava 3-alkylbenzotiazóliumjodidu (V)

13,5 g (0,1 mol) benzotiazolu, 25,1 g (0,15 mol) alyljodiu a 10 ml suchého acetónu sa zahrieva vo vodnom kúpeli na teplotu 50 až 60 °C po dobu 6 hod. Vzniknutý 3-alylbenzotiazóliumjodid sa odfiltruje a premyje minimálnym množstvom acetónu. Z filtrátu sa oddestiluje acetón, použitý na premytie a zvyšok sa opäť zahrieva 6 až 8 hod. na 50 až 60 °C, čím sa získa ďalší podiel kvartérnej soli. Niekoľkodňovým stáťím sa z reakčnej zmesi vylúči ďalší podiel. Pre urýchlenie kryštalizácie posledných podielov môže sa pridať do reakčnej zmesi, do mierneho zákalu petroléter, alebo éter. 3-alylbenzotiazóliumjodid sa kryštalizuje z metylalkoholu a dietyléteru (1:2).

## Príklad 3

Príprava 3-propoxykarbonylmetylbenzotiazóliumbromidu (XII), 13,5 g (0,1 mol) benzotiazolu, 27,1 g (0,15 mol) propylesteru kyseliny brómovej sa zmieša s 10 ml dimetylformamidu a 5 ml acetónu. Reakčná zmes sa zahrieva 6 až 8 hod. pri 50 až 60 °C. Po ochladení sa pridá 5 až 10 ml éteru alebo petroléteru a nechá sa kryštalizovať. Po odfiltrovaní matečného lúhu sa pridá ďalší éter a nechá sa 5 až 6 hod. stáť, čím bol získaný ďalší podiel kryštalickej látky. 3-propoxykarbonylmetylbenzotiazóliumbromid sa kryštalizuje zo zmesi bezvodého tetrahydrofuránu s 1 až 2 % metanolu.

## Príklad 4

Príprava 3-propoxykarbonylmetylbenzotiazóliumchloridu (XIII)

13,5 g (0,1 mol) benzotiazolu a 20,4 g (0,15 mol) propylesteru kyseliny chlórbovej v zatavenej sklenenej ampule sa vo vodnom kúpeli zahrieva za občasného pretrepávania na 80 až 90 °C 24 hod. Reakčná zmes postupne prejde do kryštalickej formy. Po odfiltrovaní sa obsah dobre premyje acetónom a kryštalizuje zo zmesi metanolu a éteru (1:2).

## Príklad 5

Príprava 3-benzylbenzotiazóliumbromidu (XXXVII)

13,5 g (0,1 mol) benzotiazolu a 25,6 g (0,15 mol) benzylbromidu sa zahrieva vo vodnom kúpeli na 60 až 80 °C po dobu 8 hod. Po ochladení o 3 hod. sa kryštalický podiel odfiltruje a premyje suchým acetónom. 3-benzylbenzotiazóliumbromid sa kryštalizuje z bezvodého tetrahydrofuránu a metanolu (5:1).

## Príklad 6

Všeobecný postup kvarternizácie benzotiazolu

0,05 mol (substituovaného) benzotiazolu a 0,06 mol halogénderivátu, resp. alkylsulfátu sa rozpustí v 12 ml bezvodkej zmesi dimetylformamidu a acetónu (2:1). Reakčná zmes sa zahrieva na vodnom kúpeli s teplotou 50 až 60 °C. Ak po dvoch hod. nezačne kryštalizovať kvartérna soľ, malé množstvo zmesi sa v skúmavke premyje petroléterom, potom acetónom a sklenou tyčinkou sa vyvolá kryštalizácia. Kryštalická látka sa vráti do reakčnej zmesi a pokračuje sa v zahrievaní ďalšie 4 hod. Po ochladení sa soľ odsaje, premyje bezvodým acetónom a kryštalizuje z bezvodného tetrahydrofuránu s 1 až 2 % metanolu.

Výsledky elementárnej analýzy a fyzikálno-chemické konštanty syntetizovaných zlúčenín I až XLI sú uvedené v tabuľke 1.

Látky uvedené v tab. 1 sú účinné ako stimulatory rastu. Rastové testy sa realizovali autormi modifikovanou metódou na modelovanom objekte Vika siata. Tento model bol vybraný pre vysokú homogenitu v klíčivosti semien a raste klíčencov. V sérii pokusov bola hľadaná korelácia medzi štruktúrou, molaritou a biologickou aktivitou.

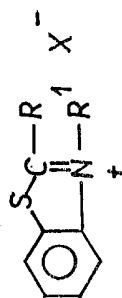
Príklad 7 bližšie osvetľuje spôsob testovania zlúčenín podľa vynálezu na stimulačnú účinnosť.

## Príklad 7

Semená Viky siatej klíčili v Petriho miskách v termostate v tme, pri 25 °C. Klíčenie po 48 hod. rastu sa exponovali v molárnych roztokoch 2-R-3-R<sup>1</sup>-substituovaných benzotiazólových solí, kde R, R<sup>1</sup> a X<sup>-</sup> podľa všeobecného vzorca je uvedené v I až XLI tab. 1 v koncentračnej škále 10<sup>-16</sup> až 10<sup>-1</sup> M. Po 24 hod. inkubácií bol stanovený prírastok predĺžovacieho rastu koreňov. Pri každom stanovení bol uskutočnený aj rastový efekt v kontrolnej sérii. Šírka pokusného a kontrolného súboru, ako aj signifikantnosť medzi súbormi boli stanovené biometricky.

Ako štandardy boli testované kyselina β-indolyloctová (IAA) a kyselina 2,4-dichlórfenoxyoctová (2,4-D). Výsledky stimulačného účinku niektorých zlúčenín podľa vynálezu sú uvedené v tabuľke 2.

TABULKA 1



Zlúčeniny syntetizované podľa vynálezu

| Čís. | R | R <sup>1</sup>                                        | X <sup>-</sup>                                | Sumárny vzorec                                                 | M. h.  | % C   | Vypočítané/Zistené<br>% H | % N  | % S   | Výťažok | T. t. °C              |
|------|---|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------|-------|---------------------------|------|-------|---------|-----------------------|
| I    | H | CH <sub>3</sub>                                       | Br                                            | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> BrNS                             | 230,12 | 41,76 | 3,50                      | 6,09 | 13,93 | 61      | 218 až 220            |
| II   | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> | 289,37 | 41,70 | 3,52                      | 5,96 | 13,90 | 76      | 123 až 125            |
| III  | H | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                         | Br                                            | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> BrNS                            | 244,15 | 45,65 | 5,22                      | 4,83 | 22,15 | 52      | 210 až 211            |
| IV   | H | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                         | I                                             | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> INS                            | 304,15 | 45,75 | 5,25                      | 4,78 | 22,20 | 72      | 158 až 160            |
| V    | H | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                    | I                                             | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> INS                            | 303,17 | 44,12 | 4,12                      | 5,73 | 13,21 | 76      | 158 až 159            |
| VI   | H | CH <sub>2</sub> C=CH                                  | Br                                            | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> BrNS                            | 254,16 | 39,49 | 3,63                      | 4,60 | 10,53 | 60      | 222 až 225            |
| VII  | H | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                         | Br                                            | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> BrNS                           | 272,21 | 39,32 | 3,77                      | 4,63 | 10,41 | 64      | 109 až 111            |
| VIII | H | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                         | I                                             | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> INS                            | 319,20 | 47,26 | 3,17                      | 5,51 | 12,62 | 70      | 112 až 114            |
| IX   | H | CH <sub>2</sub> COOH                                  | Br                                            | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> BrO <sub>2</sub> NS              | 274,14 | 47,05 | 3,22                      | 5,50 | 12,49 | 61      | 246 až 249            |
| X    | H | CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>                    | Br                                            | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 288,17 | 48,53 | 5,18                      | 5,14 | 11,77 | 71      | 152                   |
| XI   | H | CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | Br                                            | C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 302,19 | 48,37 | 5,06                      | 5,02 | 11,52 | 61      | rozklad<br>174        |
| XII  | H | CH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>      | Br                                            | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 316,22 | 41,34 | 4,42                      | 4,38 | 10,04 | 65      | rozklad<br>185        |
| XIII | H | CH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>      | Cl                                            | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClO <sub>2</sub> NS            | 271,76 | 41,68 | 3,49                      | 4,86 | 11,12 | 40      | rozklad<br>163 až 165 |
| XIV  | H | CH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i   | Br                                            | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 316,22 | 41,52 | 3,39                      | 4,56 | 10,97 | 60      | 220                   |
| XV   | H | CH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | Br                                            | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 314,21 | 43,43 | 3,82                      | 4,60 | 10,61 | 57      | rozklad<br>160        |
|      |   |                                                       |                                               |                                                                |        | 45,58 | 4,46                      | 4,43 | 10,14 |         | rozklad               |
|      |   |                                                       |                                               |                                                                |        | 45,27 | 4,31                      | 4,28 | 10,20 |         |                       |
|      |   |                                                       |                                               |                                                                |        | 53,03 | 5,19                      | 5,15 | 11,79 |         |                       |
|      |   |                                                       |                                               |                                                                |        | 53,19 | 5,14                      | 5,25 | 11,61 |         |                       |
|      |   |                                                       |                                               |                                                                |        | 45,58 | 4,46                      | 4,43 | 10,14 |         |                       |
|      |   |                                                       |                                               |                                                                |        | 45,39 | 4,35                      | 4,33 | 10,22 |         |                       |
|      |   |                                                       |                                               |                                                                |        | 45,87 | 3,85                      | 4,46 | 10,20 |         |                       |
|      |   |                                                       |                                               |                                                                |        | 45,83 | 3,82                      | 4,30 | 10,11 |         |                       |

2 2 3 4 2 6

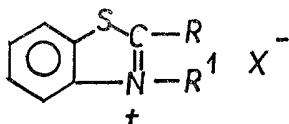
| Čís.   | R                             | R <sup>1</sup>                                                   | X <sup>-</sup>                                | Sumární vzorec                                                 | M. h.  | Vypočítané/Zistené |      |      | Výťažok | T. t. °C     |
|--------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------|--------------------|------|------|---------|--------------|
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | % C                | % H  | % N  |         |              |
| XVI    | H                             | CH <sub>2</sub> COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>                | Br                                            | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 344,27 | 48,84              | 5,26 | 4,06 | 62      | 154 až 155   |
| XVII   | H                             | CH <sub>2</sub> COOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>                | Br                                            | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 372,33 | 48,68              | 5,12 | 4,18 | 67      | 162 až 163   |
| XVIII  | H                             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH                             | Br                                            | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 288,16 | 51,61              | 5,95 | 3,76 | 52      | 214 až 217   |
| XIX    | H                             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>               | Br                                            | C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 302,19 | 51,65              | 5,88 | 3,69 | 57      | 182 až 184   |
| XX     | H                             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | Br                                            | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 330,25 | 41,68              | 3,49 | 4,86 | 56      | 135 až 136   |
| XXI    | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                                                  | I                                             | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> INS                             | 291,15 | 41,60              | 4,00 | 4,63 | 69      | 226 až 226,5 |
| XXII   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                                                  | CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>               | C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> | 275,34 | 43,72              | 3,91 | 4,51 | 74      | 138 až 141   |
| XXIII  | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> | 303,40 | 47,17              | 4,88 | 4,24 | 72      | 197 až 201   |
| XXIV   | CH <sub>3</sub>               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                    | I                                             | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> INS                            | 319,19 | 37,13              | 4,86 | 4,14 | 57      | 173 až 174   |
| XXV    | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                               | Br                                            | C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> BrNS                           | 270,20 | 37,15              | 4,86 | 4,81 | 60      | 216 až 217   |
| XXVI   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> C=CH                                             | Br                                            | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> BrNS                           | 268,18 | 43,67              | 4,75 | 5,08 | 53      | 186 až 188   |
| XXVII  | CH <sub>3</sub>               | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                    | I                                             | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> INS                            | 333,23 | 47,50              | 4,65 | 5,06 | 51      | 176 až 179   |
| XXVIII | CH <sub>3</sub>               | CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                | I                                             | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> INS                            | 333,23 | 47,39              | 5,64 | 4,61 | 57      | 152          |
| XXIX   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> COOH                                             | Br                                            | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 288,17 | 41,27              | 5,39 | 4,73 | 60      | rozklad      |
| XXX    | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>                               | Br                                            | C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 302,19 | 48,89              | 4,47 | 5,18 | 56      | 189 až 190   |
| XXXI   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | Br                                            | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 316,22 | 48,76              | 4,54 | 5,09 | 58      | 192 až 193   |
| XXXII  | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                 | Br                                            | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> BrO <sub>2</sub> NS            | 330,25 | 49,21              | 3,75 | 5,22 | 61      | rozklad      |
| XXXIII | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                                                  | I                                             | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> INS                            | 319,20 | 43,25              | 4,83 | 4,20 | 52      | 135 až 138   |
| XXXIV  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                                                  | CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>               | C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> NS <sub>2</sub> | 303,40 | 43,27              | 4,83 | 4,19 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 43,25              | 4,83 | 4,20 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 43,15              | 4,92 | 4,11 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 41,68              | 3,49 | 4,86 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 41,52              | 3,39 | 4,56 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 43,72              | 4,00 | 4,63 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 43,54              | 4,15 | 4,80 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 45,58              | 4,46 | 4,42 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 45,81              | 4,62 | 4,32 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 47,28              | 4,88 | 4,24 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 47,42              | 4,68 | 4,10 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 41,39              | 4,42 | 4,38 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 41,22              | 4,41 | 4,28 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 47,50              | 5,64 | 4,61 |         |              |
|        |                               |                                                                  |                                               |                                                                |        | 47,38              | 5,59 | 4,61 |         |              |

| Čís.    | R                             | R <sup>1</sup>                                                   | X <sup>-</sup> | Sumární vzorec                                                    | M. h.  | % C            | Vypočítané/Zistené<br>% H % N % S |              |                | Výťažok | Čís.                  |
|---------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------|--------|----------------|-----------------------------------|--------------|----------------|---------|-----------------------|
| XXXV    | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                    | I              | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> INS                               | 333,23 | 43,25<br>43,14 | 4,83<br>4,92                      | 4,20<br>4,13 | 9,62<br>9,53   | 50      | 176 až 178            |
| XXXVI   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                               | Br             | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> BrNS                              | 298,25 | 52,35<br>52,21 | 5,40<br>5,50                      | 4,69<br>4,70 | 10,75<br>10,62 | 51      | 167 až 168            |
| XXXVII  | H                             | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | Br             | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNS                              | 306,22 | 54,91<br>54,80 | 3,94<br>4,03                      | 4,57<br>4,42 | 10,47<br>10,55 | 66      | 185 až 186            |
| XXXVIII | H                             | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | I              | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> INS                               | 353,22 | 47,60<br>47,56 | 3,42<br>3,40                      | 3,96<br>3,96 | 9,07<br>9,05   | 72      | 170 až 172            |
| XXXIX   | H                             | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -o | Br             | C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> BrO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S | 351,22 | 47,88<br>47,84 | 3,16<br>3,03                      | 7,97<br>7,78 | 9,13<br>8,13   | 64      | 193 až 194            |
| XL      | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | Br             | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> BrNS                              | 320,23 | 55,98<br>55,79 | 4,40<br>4,43                      | 4,37<br>4,29 | 10,01<br>9,97  | 60      | 247 až 249            |
| XLI     | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    | I              | C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> INS                               | 367,25 | 49,05<br>49,07 | 3,84<br>3,81                      | 3,81<br>3,70 | 8,73<br>8,75   | 68      | 209 až 211<br>rozklad |

- I 3-metylbenzotiazóliumbromid  
 II 3-etylbenzotiazóliumetosulfát  
 III 3-etylbenzotiazóliumbromid  
 IV 3-propylbenzotiazóliumjodid  
 V 3-alybenzotiazóliumjodid  
 VI 3-propargylbenzotiazóliumbromid  
 VII 3-butylbenzotiazóliumbromid  
 VIII 3-butylbenzotiazóliumjodid  
 IX 3-karboxymetylbenzotiazóliumbromid  
 X 3-metoxycarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XI 3-etoxycarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XII 3-propoxycarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XIII 3-propoxycarbonylmetylbenzotiazóliumchlorid  
 XIV 3-izopropoxycarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XV 3-alyloxykarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XVI 3-pentoxycarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XVII 3-heptoxycarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XVIII 3-karboxyetylbenzotiazóliumbromid  
 XIX 3-metoxycarbonyletylbenzotiazóliumbromid  
 XX 3-propoxycarbonyletylbenzotiazóliumbromid  
 XXI 2-metyl-3-metylbenzotiazóliumjodid  
 XXII 2-metyl-3-metylbenzotiazóliumetosulfát  
 XXIII 2-metyl-3-etylbenzotiazóliumetosulfonát

- XXIV 2-metyl-3-propylbenzotiazóliumjodid  
 XXV 2-metyl-3-alybenzotiazóliumbromid  
 XXVI 2-metyl-3-propargylbenzotiazóliumbromid  
 XXVII 2-metyl-3-butylbenzotiazóliumjodid  
 XXVIII 2-metyl-3-sek.butylbenzotiazóliumjodid  
 XXIX 2-metyl-3-karboxymetylbenzotiazóliumbromid  
 XXX 2-metyl-3-metoxycarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XXXI 2-metyl-3-etoxycarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XXXII 2-metyl-3-propoxycarbonylmetylbenzotiazóliumbromid  
 XXXIII 2-propyl-3-metylbenzotiazóliumjodid  
 XXXIV 2-propyl-3-metylbenzotiazóliumetosulfát  
 XXXV 2-propyl-3-etylbenzotiazóliumjodid  
 XXXVI 2-propyl-3-alybenzotiazóliumbromid  
 XXXVII 3-benzylbenzotiazóliumbromid  
 XXXVIII 3-benzylbenzotiazóliumjodid  
 XXXIX 3-o-nitrobenzylbenzotiazóliumbromid  
 XL 2-metyl-3-benzylbenzotiazóliumbromid  
 XLI 2-metyl-3-benzylbenzotiazóliumjodid.

TABULKA 2



Stimulační účinek niektorých syntetizovaných zlúčenín podľa vynálezu

| Číslo | R                             | R <sup>1</sup>                                     | X <sup>-</sup>                                | Stimulácia/<br>/mm | M                 |
|-------|-------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|-------------------|
| 1.    | H                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | Br                                            | 5,4                | 10 <sup>-7</sup>  |
| 2.    | H                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> | 4,5                | 10 <sup>-11</sup> |
| 3.    | H                             | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                      | I                                             | 4,0                | 10 <sup>-7</sup>  |
| 4.    | H                             | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                      | I                                             | 2,75               | 10 <sup>-7</sup>  |
| 5.    | H                             | CH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | Cl                                            | 4,85               | 10 <sup>-7</sup>  |
| 6.    | H                             | CH <sub>2</sub> COOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | Br                                            | 1,10               | 10 <sup>-9</sup>  |
| 7.    | H                             | CH <sub>2</sub> COOC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>  | Br                                            | 1,95               | 10 <sup>-7</sup>  |
| 8.    | H                             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH               | Br                                            | 4,25               | 10 <sup>-9</sup>  |
| 9.    | H                             | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> | Br                                            | 1,9                | 10 <sup>-11</sup> |
| 10.   | H                             | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | I                                             | 0,25               | 10 <sup>-13</sup> |
| 11.   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                                    | CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>               | 3,15               | 10 <sup>-13</sup> |
| 12.   | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> | 2,85               | 10 <sup>-9</sup>  |
| 13.   | CH <sub>3</sub>               | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                      | I                                             | 2,35               | 10 <sup>-13</sup> |
| 14.   | CH <sub>3</sub>               | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                      | I                                             | 1,80               | 10 <sup>-9</sup>  |
| 15.   | CH <sub>3</sub>               | CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | I                                             | 3,45               | 10 <sup>-13</sup> |
| 16.   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | I                                             | 3,9                | 10 <sup>-9</sup>  |
| 17.   | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                                    | I                                             | 2,05               | 10 <sup>-7</sup>  |

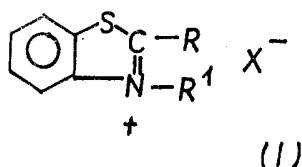
| Číslo                                     | R                             | R <sup>1</sup>                     | X <sup>-</sup>                  | Stimulácia/<br>/mm | M                 |
|-------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------|-------------------|
| 18.                                       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> | 0,45               | 10 <sup>-5</sup>  |
| 19.                                       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | I                               | 1,80               | 10 <sup>-9</sup>  |
| 20.                                       | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> | Br                              | 3,15               | 10 <sup>-9</sup>  |
| Štandardy: kyselina β-indolyloctová (IAA) |                               |                                    |                                 | 3,10               | 10 <sup>-12</sup> |
| kyselina 2,4-dichlórfenoxycetová (2,4-D)  |                               |                                    |                                 | 4,95               | 10 <sup>-9</sup>  |

Látky podľa vynálezu môžu nájsť široké uplatnenie v laboratórnej chemickej syntéze a chemickom priemysle, ale aj v biologic-

kom odbore ako agrochemikálie, konkrétne v oblasti stimulátorov rastu.

#### PREDMET VYNÁLEZU

1. 2-R-3-R<sup>1</sup>-substituované benzotiazóliové soli všeobecného vzorca I



kde R znamená vodík, metyl a propyl, R<sup>1</sup> znamená metyl, etyl, propyl, alyl, propar-gyl, butyl, sek.butyl, karboxymetyl, metoxy-karbonylmetyl, etoxykarbonylmetyl, propo-

xykarbonylmetyl, izopropoxykarbonylmetyl, alyloxykarbonylmetyl, pentoxykarbonylme-tyl, heptoxykarbonylmetyl, karboxyetyl, me-toxykarbonyletyl, propoxykarbonyletyl, ben-zyl a o-nitrobenzylovú skupinu a X<sup>-</sup> zna-mená chlórídovú, brómídovú, jódídovú, me-tosulfátovú a etosulfátovú skupinu.

2. Spôsob prípravy benzotiazóliových solí podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že 2-R-benzotiazol, kde R má hore uvedený vý-znam, reaguje so zlúčeninou obecného vzor-ca R<sup>1</sup>X, kde R<sup>1</sup> a X má hore uvedený význam v prostredí organických rozpúšťadiel ako sú nižšie alifatické ketóny, dimetylform-amid pri teplote 50 až 60 °C po dobu 5 až 24 hodín.