



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 249 911 A1

4(51) C 07 D 253/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 291 223 1

(22) 12.06.86

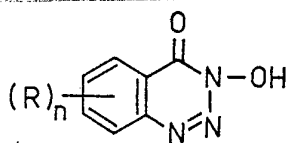
(44) 23.09.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

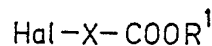
(72) Süße, Manfred, Dr. Dipl.-Päd.; Schaks, Angela; Johné, Siegfried, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von (3,4-Dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yloxy)-alkansäuren

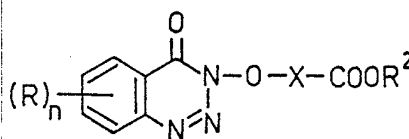
(57) Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, biologisch aktive Verbindungen der allgemeinen Formel III der Praxis zur Verfügung zu stellen. Erfindungsgemäß wird ein 3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4-on der allgemeinen Formel I oder dessen Salz in Lösung oder Suspension mit einem Halogenalkansäureester der allgemeinen Formel II unter Erwärmen zu einer Verbindung der allgemeinen Formel III ($R^2 = \text{Alkyl}$) umgesetzt, aus der durch Hydrolyse die entsprechende Säure ($R^2 = \text{H}$) erhalten wird. Diese Verbindungen sind für die Land-, Garten- und Forstwirtschaft von Interesse. Formeln



I



II



III

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 3,4-Dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yloxy-alkansäuren und deren Estern der allgemeinen Formel III, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein 3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4-on der allgemeinen Formel I oder dessen Salz mit einem Halogenalkansäureester der allgemeinen Formel II in Lösung oder Suspension in einem organischen Lösungsmittel unter Erwärmen zu einer Verbindung der allgemeinen Formel III ($R^2 = \text{Alkyl}$) umsetzt, aus der durch Hydrolyse die entsprechende Säure ($R^2 = \text{H}$) erhalten wird, wobei in den allgemeinen Formeln I bis III R für Alkyl, Alkoxy, Halogen, CN, NO_2 oder CF_3 , R^1 für Alkyl ($\text{C}_1\text{--C}_4$), R^2 für H oder Alkyl ($\text{C}_1\text{--C}_4$), Hal für Halogen, X für Alkyl (geradkettig [$\text{C}_1\text{--C}_{10}$] oder verzweigt, gegebenenfalls substituiert) und n für 0 bis 4 stehen und in den Fällen $n = 2, 3$ oder 4 die R gleich oder verschieden sind.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Alkalimetallsalze der Verbindungen der allgemeinen Formel I verwendet werden und diese erst in der Reaktionsmischung erzeugt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch Hydrolyse der Ester der allgemeinen Formel III ($R^2 = \text{Alkyl}$) mit wäßrigen Alkalimetallhydroxiden die Säuren der allgemeinen Formel III ($R^2 = \text{H}$) erhalten werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (3,4-Dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yloxy)-alkansäuren und deren Estern der allgemeinen Formel III.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist für die Land-, Garten- und Forstwirtschaft von Interesse, wo erfindungsgemäß hergestellte Verbindungen, z. B. als Fungizide oder als Pflanzenwachstumsregulatoren einsetzbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bestimmte Benzotriazinderivate sind als Akarizide bzw. Insektizide einsetzbar (R. Wegler: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 1, Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verlag, 1970). Durch Hydroxy- und Aminomethylierung wurden 1,2,3-Benzotriazin-4-one synthetisiert, die in 3-Stellung durch die Gruppen $-\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{CH}_2\text{OCOR}^3$, $-\text{CH}_2\text{OR}^4$ oder $-\text{COOR}^5$ substituiert sind (Neth. Appl. 6702 189). 3-Methoxy-1,2,3-benzotriazin-4-on wurde durch Methylierung von 3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4-on mit Dimethylsulfat hergestellt (T. P. Ahern, T. Navratil, K. Vaughan, Can. J. Chem. 55, 630 [1977]). Die Verbindungen der allgemeinen Formel III sind bisher nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue, biologisch aktive Oxyalkansäuren und -ester des 1,2,3-Benzotriazinons der Praxis als Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von (3,4-Dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yloxy)-alkansäuren und deren Estern der allgemeinen Formel III zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird ein 3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4-on der allgemeinen Formel I oder dessen Salz in Lösung oder Suspension in einem organischen Lösungsmittel mit einem Halogenalkansäureester der allgemeinen Formel II unter Erwärmen zu einem Ester der allgemeinen Formel III umgesetzt. Durch Hydrolyse der Ester der allgemeinen Formel III ($R^1 = \text{Alkyl}$) werden die Säuren der allgemeinen Formel III ($R^1 = \text{H}$) erhalten. In den allgemeinen Formeln I bis III stehen R für Alkyl, Alkoxy, Halogen, CN, NO_2 oder CF_3 , R^1 für Alkyl ($\text{C}_1\text{--C}_4$), R^2 für H oder Alkyl ($\text{C}_1\text{--C}_4$), Hal für Halogen, X für Alkyl (geradkettig [$\text{C}_1\text{--C}_{10}$] oder verzweigt, gegebenenfalls substituiert) und n für 0 bis 4, wobei in den Fällen $n = 2, 3$ oder 4 die R gleich oder verschieden sind. Als Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel III eignen sich beispielsweise die Alkalimetallsalze. Diese können auch erst während der Reaktion erzeugt werden, indem man ein 3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4-on der allgemeinen Formel I und ein Alkalihydroxid, -alkoholat, -hydrid, -amid oder -carbonat einsetzt. Die Hydrolyse der Ester wird vorteilhafterweise mit wäßrigen Alkalimetallhydroxiden nach bekannten Verfahren durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel III. Die Verbindungen der allgemeinen Formel III sind bisher nicht bekannt. Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen sind biologisch aktiv. Unter ihnen befinden sich solche, die als Pflanzenwachstumsregulatoren oder als Fungizide verwendbar sind. Die Erfindung wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

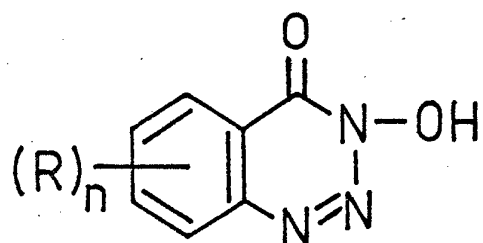
Zu einer Lösung von 250 mg 3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4-on (I: $n = 0$) in 20 ml absolutem Methanol werden 82 mg Natriummethylat und anschließend 234 mg Bromessigsäuremethylester (II: $\text{Hal} = \text{Br}$; $\text{X} = \text{CH}_2$; $\text{R}^1 = \text{CH}_3$) gegeben. Es wird eine Stunde auf 50 °C erwärmt, das Methanol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand an 80 g Kieselgel 40 (Merck, 0,063–0,2 mm) chromatografiert (Elution mit Chloroform) und aus Ethylacetat/Hexan umkristallisiert. Schmp.: 112–114 °C, Ausbeute: 116 mg (33% d. Th.) an (3,4-Dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yloxy)-essigsäuremethylester (III: $n = 0$, $\text{X} = \text{CH}_2$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$).

Beispiel 2

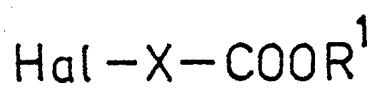
Zu einer Lösung von 100 mg 3-Hydroxy-1,2,3-benzotriazin-4-on (I: $n = 0$) in 30 ml abs. Ethanol werden 15 mg Natriumhydrid und nach beendeter H_2 -Entwicklung 105 mg Bromessigsäureethylester (II: $\text{Hal} = \text{Br}$; $\text{X} = \text{CH}_2$; $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$) gegeben. Es wird 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt, das Ethanol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Hexan/Ethylacetat umkristallisiert. Schmp.: 88–90 °C, Ausbeute: 100 mg (65% d. Th.) an (3,4-Dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yloxy)-essigsäureethylester (III: $n = 0$; $\text{X} = \text{CH}_2$; $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$).

Beispiel 3

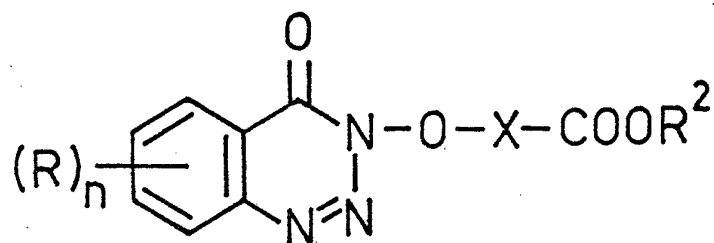
235 mg (3,4-Dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yloxy)-essigsäuremethylester (III: $n = 0$; $\text{X} = \text{CH}_2$; $\text{R}^2 = \text{H}$).



I



II



III