



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

233443

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 277/74

(22) Prihlášené 03 10 83
(21) (PV 7216-83)

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 15 08 86

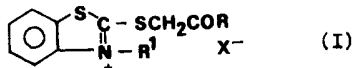
(75)

Autor vynálezu

SUTORIS VIKTOR prof. RNDr. CSc., SEKERKA VLADIMÍR doc. RNDr. CSc.,
SOHLEROVÁ ROSEMARIE, BRATISLAVA

(54) 2-alkoxykarbonylmetyltio-3-alkylbenzotiazóliové soli
a spôsob ich prípravy

Vynález rieši spôsob prípravy nových látok 2-alkoxykarbonylmetyltio-3-alkylbenzotiazóliových solí všeobecného vzorca I

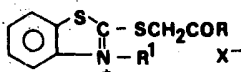


kde R znamená metoxy, etoxy, propoxy, izopropoxy, alyloxy; R¹ znamená metyl, etyl, alyl, propyl, butyl, benzyl a X⁻ znamená bróm.

Podstata spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že deriváty 3-R¹-2-benzotiazolintionu, kde R¹ znamená to isté ako vo vzorci I, reagujú s XCH₂COR, kde R a X znamená to isté, ako vo vzorci I v prostredí organických rozpúšťadiel, ako sú nitrómetán, nižšie alifatické ketóny, tetrahydrofurán a acetonitril pri teplote 18 až 85 °C po dobu 2 až 96 hodín.

Látky podľa vynálezu sú účinné ako stimulatory alebo inhibitory rastu rastlín.

Vynález sa týka 2-alkoxykarbonylmetyltio-3-alkylbenzotiazóliových solí obecného vzorca I

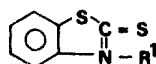


kde R znamená metoxy, etoxy, propoxy, izopropoxy, alyloxy;
R¹ znamená metyl, etyl, alyl, propyl, butyl, benzyl a
X⁻ znamená bróm a spôsob ich prípravy.

Syntéza benzotiazóliových solí pri využití benzotiazolu a 2-alkylbenzotiazolu, resp. 4- alebo 5-substituovaného benzotiazolu bola venovaná pozornosť v prácach (Sutoris V., Halgaš J., Sekerka V.: Čs. AO 223 426; Halgaš J., Sutoris V., Sekerka V.: PV 7434-82; Sutoris V., Halgaš J., Sekerka V.: PV 688-82). Pripravované benzotiazóliové soli preukázali stimulačné účinky (Sutoris V., Sekerka V., Halgaš J.: 225 008) antimikróbnu účinnosť na G⁺ baktérie skupiny Staphylococcus (Sutoris V., Foltínová P., Halgaš J.: PV 8540-82) a zvyšovanie obsahu cukru v rastlinách produkujúcich cukor (Sutoris V., Sekerka V., Halgaš J., Bajči P.: PV 2928-82).

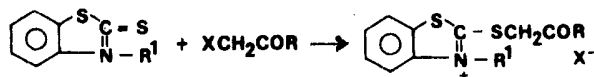
Príprave 2-alkyltio-3-alkylbenzotiazóliovým soliam bola doteraz venovaná pozornosť v súvislosti so štúdiom ich stálosti (Sexton W. A.: J. Chem. Soc. 1939, 470; Bradlov H. L., Vanderwerf C. A.: J. Org. Chem. 16, 1 143 (1951); Beilenson B., Hamer F. M.: J. Chem. Soc. 1939, 143) a štúdiom polohy jednotlivých alkyllov. Bolo zistené, že pri reakcii 2-alkyltiobenzotiazólov s alkylhalogenidom, ktorého alkylskupina je odlišná od alkylskupiny v alkyltiobenzotiazole, dochádza k vzájomnej výmene alkyllových skupín a produktom syntézy je zmes kvartérnych solí (Fry D. J., Kendall J. D.: J. Chem. Soc. 1951, 1 716). Predpokladá sa, že výmena alkyllových skupín je zapríčinená tvorbou prechodnej sulfóniovej zlúčeniny (Moore C. G., Wight E. S.: J. Chem. Soc. 1952, 4 237). Keď sú alkyllové skupiny rovnaké, získava sa jednotný produkt kvartérnej soli. Štruktúrne definovateľné 2-alkyltio-3-alkylbenzotiazóliové soli sme pripravili pôsobením alkylhalogenidmi na 3-alkyl-2-benzotiazolín-tióny, ktoré sa dajú pripraviť zahrievaním 2-alkyltiobenzotiazolu so prítomnosťou jódu. Prešmyk je závislý od povahy alkylu a reakčnej doby (Sexton W. A.: J. Chem. Soc. 1939, 470; Moore C. G., Wight E. S.: J. Chem. Soc. 1952, 4 237). Vznik 3-substituovaných-2-tio-oxo-benzotiazolínových zlúčenín bol zistený pri štúdiu Michaelovej a Mannichovej reakcie u 2-merkaptobenzotiazolu (Halasa A. F., Smith G. E. P.: J. Org. Chem. 36, 636 /1971/) napr. s metylvinylketónom, akrylonitrólom, vinylfenylketónom, 2- a 4-vinylpyridínom atď. 2-Alkoxykarbonylmetyltio-3-alkylbenzotiazóliové soli podľa vynálezu nie sú v literatúre doteraz popísané. Podobne štúdiu biologickej účinnosti nebola do súčasnej doby venovaná pozornosť.

Podstatu spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že deriváty 3-R¹-2-benzotiazolín-tiónu vzorca II



(II)

kde R¹ znamená to isté ako vo vzorci I, reagujú s XCH₂COR, kde R a X znamená to isté, ako vo vzorci I v prostredí organických rozpúšťadiel ako sú nitrometán, nižšie alifatické ketóny, tetrahydrofuran a acetonitril, pri teplote 18 až 85 °C po dobu 2 až 96 hodín. Uvedenú reakciu naznačuje nasledovné schéma:



kde R, R¹ a X⁻ je hore uvedené.

Všeobecné postupy kvarternizácie 3-R¹-2-benzotiazolín-tiónu.

Pr í k l a d 1

0,02 molu 3-substituovaného-2-benzotiazolintiónu a 0,025 molu príslušného esteru brómovej kyseliny sa rozpustí v 15 ml nitrometánu. Reakčná zmes sa nechá stáť pri teplote 18 až 23 °C 96 hodín. Vylúčená kvartérna soľ sa kryštalizuje zo zmesi tetrahydrofuránu a metanolu (3 : 1) alebo sa premyje na filtrí acetónom.

Pr í k l a d 2

0,02 molu 3-substituovaného-2-benzotiazolintiónu a 0,025 molu prísl. esteru brómovej kyseliny sa rozpustí v 15 ml nitrometánu. Reakčná zmes sa zahrieva 2 hodiny na 65 až 70 °C. Keď produkt po ochladení nevykryštalizuje, pridá sa 5 ml éteru. Kryštalický podiel sa premyje na filtrí acetónom alebo kryštalizuje zo zmesi tetrahydrofuránu a metanolu (3 : 1).

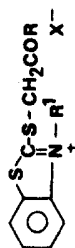
Pr í k l a d 3

0,02 molu 3-substituovaného-2-benzotiazolintiónu a 0,03 molu prísl. esteru brómovej kyseliny sa rozpustí v 15 ml acetónu alebo tetrahydrofuránu. Reakčná zmes sa zahrieva 20 hodín na 65 až 70 °C. Po ochladení sa kryštalický podiel premyje na filtrí acetónom.

Pr í k l a d 4

5,1 g (0,02 mol) 3-benzyl-2-benzotiazolintionu a 0,03 molu príslušného esteru brómovej kyseliny sa rozpustí v 25 ml nitrometánu. Reakčná zmes sa zahrieva 96 hodín na 80 až 85 °C. Vylúčená kvartérna soľ sa kryštalizuje zo zmesi tetrahydrofuránu a metanolu (3 : 1).

Výsledky elementárnej analýzy podľa vynálezu a fyzikálno-chemické konštanty syntetizovaných zlúčenín sú uvedené v tabuľke 1.



Tabulka 1

Zlúčeniny syntetizované podľa vynálezu

Číslo	R	R ¹	X ⁻	Sumárny vzorec M. h.	T. t. °C	% C	Vypočítané - % H	zistené % N	% S	Výťažok %
I	OCH ₃	CH ₃	Br	C ₁₁ H ₁₂ BrNO ₂ S ₂ 334,25	112 až 114	39,52	3,62	4,19	19,18	65
II	OC ₂ H ₅	CH ₃	Br	C ₁₂ H ₁₄ BrNO ₂ S ₂ 348,30	123 až 124	39,16	3,60	4,04	18,90	83
III	OC ₃ H ₇	CH ₃	Br	C ₁₃ H ₁₆ BrNO ₂ S ₂ 362,32	91 až 92	41,38	4,05	4,02	18,41	77
IV	OC ₃ H ₇ -1	CH ₃	Br	C ₁₃ H ₁₆ BrNO ₂ S ₂ 362,32	113 až 115	41,39	4,07	4,12	18,40	74
V	OCH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	Br	C ₁₃ H ₁₄ BrNO ₂ S ₂ 360,31	97 až 99	43,09	4,45	3,87	17,60	86
VI	OCH ₃	C ₂ H ₅	Br	C ₁₂ H ₁₄ BrNO ₂ S ₂ 348,29	112 až 114	42,83	4,31	3,83	17,42	26
VII	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br	C ₁₃ H ₁₆ BrNO ₂ S ₂ 362,32	99 až 100	43,34	3,92	3,89	17,79	56
VIII	OC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Br	C ₁₄ H ₁₈ BrNO ₂ S ₂ 376,34	92 až 95	43,32	3,91	3,88	17,78	46
IX	OC ₃ H ₇ -1	C ₂ H ₅	Br	C ₁₄ H ₁₈ BrNO ₂ S ₂ 376,34	117 až 118	42,96	4,38	3,93	17,80	46
X	OCH ₂ CH=CH ₂	C ₂ H ₅	Br	C ₁₄ H ₁₆ BrNO ₂ S ₂ 362,31	72 až 74	44,68	4,82	3,72	17,04	46
XI	OCH ₃	C ₃ H ₇	Br	C ₁₃ H ₁₆ BrNO ₂ S ₂ 362,31	102 až 103	44,34	4,98	3,68	17,06	46
XII	OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇	Br	C ₁₄ H ₁₈ BrNO ₂ S ₂ 376,33	104 až 106	44,54	4,78	3,86	16,94	47
XIII	OC ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Br	C ₁₅ H ₂₀ BrNO ₂ S ₂ 390,36	99 až 100	44,92	4,31	3,74	17,13	37
						44,81	4,18	3,61	17,12	40
						43,09	4,45	3,87	17,70	30
						43,28	4,49	3,88	17,63	
						44,68	4,82	3,72	17,04	
						44,58	4,71	3,78	17,09	
						46,15	5,16	3,59	16,43	
						46,21	5,18	3,65	16,58	

Pokračovanie tabuľky 1

Číslo	R	R'	X	Sumárny vzorec M. h.	T. t. °C	% C	Vypočítané - sistené			Výťažok %
							% H	% N	% S	
XIV	$\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i}$	C_3H_7	Br	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 390,36	128 až 130	46,15	5,16	3,59	16,43	76
XV	$\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2$	C_3H_7	Br	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 388,35	81 až 83	45,99	5,13	3,71	16,43	21
XVI	OCH_3	$\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$	Br	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 360,31	103 až 106	46,39	4,67	3,61	16,51	65
XVII	OC_2H_5	$\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$	Br	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 374,33	110 až 115	46,42	4,58	3,89	17,79	32
XVIII	OCH_3	C_4H_9	Br	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 376,34	91 až 92	43,34	3,92	3,82	17,66	53
XIX	OC_2H_5	C_4H_9	Br	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 390,37	87 až 88	43,23	4,31	3,74	17,13	16
XX	OC_3H_7	C_4H_9	Br	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 404,39	100 až 101	44,92	4,24	3,90	17,50	35
XXI	$\text{OCH}_2\text{CH=CH}_2$	C_4H_9	Br	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 402,38	89 až 90	44,68	4,82	3,72	17,04	35
XXII	OCH_3	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Br	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 410,34	193 až 195	44,42	4,81	3,79	16,96	17
XXIII	OC_2H_5	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Br	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2\text{S}_2$ 424,37	195 až 197	46,15	5,16	3,59	16,43	7
						47,52	5,48	3,46	15,86	
						47,39	5,37	3,67	15,63	
						47,76	5,01	3,48	15,94	
						47,66	5,04	3,61	15,85	
						49,76	3,93	3,41	15,63	
						49,32	3,78	3,43	15,49	
						50,94	4,28	3,30	15,11	
						51,02	4,32	3,27	15,03	

Iysvetlivky:

I	2-Metoksykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid
II	2-Etoxykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid
III	2-Propoxykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid
IV	2-Isopropoxykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid
V	2-Alyloxykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid
VI	2-Metoksykarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid
VII	2-Etoxykarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid
VIII	2-Propoxykarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid
IX	2-Isopropoxykarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid
X	2-Alyloxykarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid
XI	2-Metoksykarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid
XII	2-Etoxykarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid
XIII	2-Propoxykarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid
XIV	2-Isopropoxykarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid
XV	2-Alyloxykarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid
XVI	2-Metoksykarbonylmetyltio-3-alylbenzotiazóliumbromid
XVII	2-Etoxykarbonylmetyltio-3-alylbenzotiazóliumbromid
XVIII	2-Metoksykarbonylmetyltio-3-butylbenzotiazóliumbromid
XIX	2-Etoxykarbonylmetyltio-3-butylbenzotiazóliumbromid
XX	2-Propoxykarbonylmetyltio-3-butylbenzotiazóliumbromid
XXI	2-Alyloxykarbonylmetyltio-3-butylbenzotiazóliumbromid
XXII	2-Metoksykarbonylmetyltio-3-benzylbenzotiazóliumbromid
XXIII	2-Etoxykarbonylmetyltio-3-benzylbenzotiazóliumbromid

^1H -NMR spektrá boli namerané na prístroji TESLA BS 487 A pri 80 MHz v deuterovej tri-fluoroctovej kyseline, vnútorný štandard hexametyldisiloxán.

Namerané ^1H NMR chemické posuny δ -2-alkyltio-3-alkylbenzotiazóliových solí syntetizovaných podľa vynálezu

m - multiplet	q - kvartet
s - singlet	p - kwintet
d - dublet	sex - sextet
t - triplet	h - septet

I. 2-metoksykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 3,88 (s, 3 H, $\equiv \text{N-CH}_3$), 4,19 (s, 2 H, $-\text{S-CH}_2-$), 4,80 (s, 3 H, $-\text{O-CH}_3$).

II. 2-etoxykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 3,87 (s, 3 H, $\equiv \text{N-CH}_3$), 4,16 (s, 2 H, $-\text{S-CH}_2-$), 4,01 (q, 2 H, $-\text{O-CH}_2-$), 0,95 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$).

III. 2-propoxykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 3,87 (s, 3 H, $\equiv \text{N-CH}_3$), 4,18 (s, 2 H, $-\text{S-CH}_2-$), 3,93 (t, 2 H, $-\text{O-CH}_2-$), 1,36 (sex, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 0,65 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$).

IV. 2-izopropoxykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 3,86 (s, 3 H, $\equiv \text{N-CH}_3$), 4,13 (s, 2 H, $-\text{S-CH}_2-$), 4,85 (h, 1 H, $-\text{CH=}$), 0,96 (d, 6 H, $-\text{CH}_3$).

V. 2-alyloxykarbonylmetyltio-3-metylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 3,88 (s, 3 H, $\equiv \text{N-CH}_3$), 4,20 (s, 2 H, $-\text{S-CH}_2-$), 4,43 (d, 2 H, $-\text{O-CH}_2-$), 5,5 (m, 1 H, $=\text{CH-}$), 5,0 (m, 2 H, $=\text{CH}_2$).

VI. 2-metoxycarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,38 (q, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,25 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,20 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 3,56 (s, 3 H, $-\text{O}-\text{CH}_3$).

VII. 2-etoxykarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,38 (q, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,25 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,21 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 4,03 (q, 2 H, $-\text{OCH}_2-$), 0,98 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$).

VIII. 2-propoxykarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,40 (q, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,25 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,24 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 3,94 (t, 2 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 1,38 (sex, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 0,63 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$).

IX. 2-izopropoxykarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,38 (q, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,23 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,15 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 4,81 (h, 1 H, $-\text{CH}=\text{}$), 0,98 (d, 6 H, $-\text{CH}_3$).

X. 2-alyloxykarbonylmetyltio-3-etylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,43 (m, 4 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 1,25 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,23 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 5,5 (m, 1 H, $=\text{CH}-$).

XI. 2-metoxycarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,28 (t, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,70 (sex, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 0,73 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,20 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 3,59 (s, 3 H, $-\text{O}-\text{CH}_3$).

XII. 2-etoxykarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,29 (t, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,70 (sex, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 0,73 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,20 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 4,02 (q, 2 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 0,95 (t, 3 H, $-\text{O}-\text{CH}_3$).

XIII. 2-propoxykarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,29 (t, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,70 (sex, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 0,70 (t, 6 H, $-\text{CH}_3$), 3,93 (t, 2 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 1,36 (sex, 2 H, $-\text{CH}_2-$).

XIV. 2-izopropoxykarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,28 (t, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,69 (sex, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 0,70 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,16 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 4,85 (h, 1 H, $-\text{O}-\text{CH}=\text{}$), 0,94 (d, 6 H, $-\text{CH}_3$).

XV. 2-alyloxykarbonylmetyltio-3-propylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,30 (t, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,70 (sex, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 0,73 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,23 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 4,43 (d, 2 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 5,5 (m, 1 H, $=\text{CH}-$), 5,0 (m, 2 H, $=\text{CH}_2$).

XVI. 2-metoxycarbonylmetyltio-3-alylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 5,0 (m, 4 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$, $=\text{CH}_2$), 5,5 (m, 1 H, $-\text{CH}-$), 4,20 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 3,56 (s, 3 H, $-\text{O}-\text{CH}_3$).

XVIII. 2-metoxycarbonylmetyltio-3-butylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,33 (t, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,7 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 1,2 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 0,63 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,20 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 3,56 (s, 3 H, $-\text{O}-\text{CH}_3$).

XIX. 2-etoxykarbonylmetyltio-3-butylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,31 (t, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,6 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 1,3 až 0,5 (m, SH, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 4,19 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 4,02 (q, 2 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$).

XX. 2-propoxykarbonylmetyltio-3-butylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,35 (t, 2 H, $\equiv\text{N}-\text{CH}_2-$), 1,8 až 1,0 (m, 6 H, $-\text{CH}_2-$), 0,63 (t, 6 H, $-\text{CH}_3$), 4,26 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 3,94 (t, 2 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$).

XXI. 2-alyloxykarbonylmetyltio-3-butylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 4,33 (t, 2 H, $\equiv \text{N}-\text{CH}_2-$), 1,6 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 1,1 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 0,63 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 4,24 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$), 4,43 (d, 2 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 5,5 (m, 1 H, $=\text{CH}-$), 5,0 (m, 2 H, $=\text{CH}_2$).

XXII. 2-metoxykarbonylmetyltio-3-benzylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 5,52 (t, 2 H, $\equiv \text{N}-\text{CH}_2-$), 4,25 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$).

XXIII. 2-etoxykarbonylmetyltio-3-benzylbenzotiazóliumbromid:

7,2 až 7,9 (m, 4 H, ar.), 5,52 (t, 2 H, $\equiv \text{N}-\text{CH}_2-$), 4,25 (s, 2 H, $-\text{S}-\text{CH}_2-$).

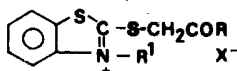
Látky podľa vynálezu sú účinné ako stimulatory alebo inhibitory rastu rastlín. Rastové testy sa uskutočnili autormi modifikovanou metódou na objekte vika siata. Príklad 4 osvetľuje spôsob testovania zlúčenín podľa vynálezu na stimulačnú a inhibičnú účinnosť.

Pr í k l a d 4

Semená viky siatej klíčili v Petriho miskách v termostate v tme pri 25 °C. Klíčence po 48-hodinovom raste sa exponovali v molárnych roztokoch 2-R-3-R¹-substituovaných benzotiazóliových solí, kde R, R¹ a X⁻ podľa všeobecného vzorca je uvedená v I až XXIII, tabuľka 1 v koncentračnej škále 10⁻¹⁶ až 10⁻¹ mol.dm⁻³. Po 24 hodinách inkubácie 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 beta-indulyloctová (IAA), kyselina 2,4-dichlórfenoxycetová (2,4-D) a 2-chlóretyltrimetylamóniumchlorid (GCC). Výsledky stimulačného a inhibičného účinku syntetizovaných zlúčenín podľa vynálezu sú uvedené v tabuľke 2.

T a b u l k a 2



Stimulačný a inhibičný účinok syntetizovaných zlúčenín podľa vynálezu

Číslo	R	R ¹	X ⁻	Stimulácia +mm	mol.dm ⁻³	Inhibícia -mm	mol.dm ⁻³
I	OCH ₃	CH ₃	Br	7,15	10 ⁻¹⁴		
II	OC ₂ H ₅	CH ₃	Br	4,05	10 ⁻⁷		
III	OC ₃ H ₇	CH ₃	Br			3,55	10 ⁻¹³
IV	OC ₃ H ₇ -1	CH ₃	Br	5,50	10 ⁻⁹		
V	OCH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	Br			5,15	10 ⁻¹³
VI	OCH ₃	C ₂ H ₅	Br	3,85	10 ⁻⁷		
VII	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Br			4,9	10 ⁻¹³
VIII	OC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Br			21,60	10 ⁻³
IX	OC ₃ H ₇ -1	C ₂ H ₅	Br	2,00	10 ⁻⁵	1,50	10 ⁻¹³
X	OCH ₂ CH=CH ₂	C ₂ H ₅	Br			4,30	10 ⁻¹³
XI	OCH ₃	C ₃ H ₇	Br				
XII	OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇	Br	1,55	10 ⁻⁷		
XIII	OC ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Br	2,55	10 ⁻⁹		
XIV	OC ₃ H ₇ -1	C ₃ H ₇	Br	3,80	10 ⁻¹¹		
XV	OCH ₂ CH=CH ₂	C ₃ H ₇	Br	1,20	10 ⁻¹³		
XVI	OCH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	Br			13,40	10 ⁻³

Pokračovanie tabuľky 2

Číslo	R	R ¹	X ⁻	Stimulácia +mm	mol.dm ⁻³	Inhibícia -mm	mol.dm ⁻³
XVII	OC ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	Br				
XVIII	OCH ₃	C ₄ H ₉	Br			6,45	10 ⁻¹³
XIX	OC ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Br	3,10	10 ⁻⁷		
XX	OC ₃ H ₇	C ₄ H ₉	Br			23,70	10 ⁻³
XXI	OCH ₂ CH=CH ₂	C ₄ H ₉	Br	1,25	10 ⁻⁹	1,65	10 ⁻¹³
XXII	OCH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	Br	4,10	10 ⁻⁷		
XXIII	OC ₂ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	Br			6,00	10 ⁻³

Štandard:

kyselina beta-indolyloctová (IAA)	3,1	10 ⁻¹²		
kyselina 2,4-dichlórfenoxyoctová (2,4-D)	4,95	10 ⁻⁹		
2-chlóretyltrimetylaméniumchlorid (CCC)			3,85	10 ⁻³

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

1. 2-Alkoxykarbonylmetyltio-3-alkylbenzotiazóliové soli obecného vzorca I



kde R znamená metoxy-, etoxy-, propoxy- izopropoxy-, alyloxy skupinu;
R¹ znamená metyl, etyl, alyl, propyl, butyl, benzyl a X⁻ znamená bróm.

2. Spôsob prípravy látok podľa bodu 1 vyznačený tým, že deriváty 3-R¹-2-benzotiazolín-tiónu vzorca II

kde R¹ znamená to isté ako vo vzorci I, reagujú s XCH₂COR, kde R a X znamená to isté ako vo vzorci I v prostredí organických rozpúšťadiel ako sú nitrometán, nižšie alifatické ketóny, tetrahydrofurán a acetonitril pri teplote 18 až 85 °C po dobu 2 až 96 hodín.