



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

242009
(11) (B1)

(22) Prihlášené 11 07 83
(21) (PV 5257-83)

(40) Zverejnené 22 08 85

(45) Vydané 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 277/82
A 01 N 43/78

(75)
Autor vynálezu

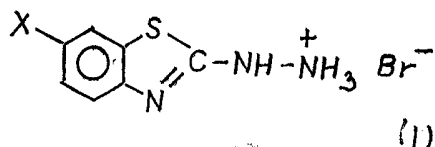
GVOZDJAKOVÁ ANNA doc. RNDr. CSc.;
SEKERKA VLADIMÍR doc. RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54) 6-Substituované 2-benzotiazolyldrazínium bromidy

1

2

Podstatou vynálezu sú nové regulátory
rastu rastlín obecného vzorca I

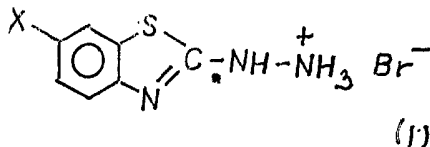


kde X znamená vodík, metyl, chlór, bróm
alebo nitroskupinu. Príprava sa uskutočňuje
reakciou medzi 6-X-2-amínobenzotiazolom,
kyselinou dusitou a chloridom cínatým
v prostredí kyseliny chlorovodíkovej
pri teplote 0 °C za dobu cca jednej hodiny.

Z produktu sa pripraví bromid pôsobením
kyseliny bromovodíkovej.

Vynález popisuje 6-substituované-2-benzotiazolylhydrazínium bromidy. Známa je [Martino Colonna; publ. Inst. chim. Univ. príprava 6-substituovaných hydrazínov. Bologna 2,3 [1943]; W. Boggust, W. Cocker; J. Chem. Soc. [1949], 362].

Teraz sme zistili, že zlúčeniny obecného vzorca



kde X znamená vodík, CH₃, Cl, Br, NO₂ skupinu javia stimulačný a inhibičný účinok.

Súčasne bol zistený spôsob prípravy uvedených hydrazíniových solí. Reakcie sa uskutočňujú v prostredí HCl a chloridu cínatého pri 0 °C reakciou kyseliny dusitej s príslušnými 2-aminobenzotiazolmi, pričom z produktu sa pripraví bromid pôsobením HBr.

Účinok látky podľa vynálezu možno použiť v zmesiach s inými známymi účinnými látkami.

Nasledujúce príklady bližšie osvetľujú, ale nijako neobmedzujú prípravu a vlastnosti zlúčenín podľa vynálezu.

Príklad 1

2-benzotiazolylhydrazín

V trojhrdlovej banke, opatrenej miešadlom, spätným chladičom sa rozpustí v 50 mililitroch etanolu 0,1 mólu 2-merkaptobenzotiazolu. Potom sa prileje toľko hydrazínhydrátu (ľubovoľné koncentrácie), aby sa benzotiazol rozpustil za studena. Zmes sa refluxuje 8 hodín. Po ochladení reakčnej zmesi vylúčia sa biele ihličky, ktoré po premytí s etanolom majú teplotu topenia 201 až 202 °C. Výťažok 85 %.

Sumárny vzorec: C₇H₇N₃S M_r 165,21

Analýza:

Vypočtené:

% C: 50,60
% H: 4,24
% N: 25,43
% S: 19,31

zistené:

% C: 50,63
% H: 4,22
% N: 25,18
% S: 19,35

Príklad 2

2-Benzotiazolylhydrazínium bromid

0,05 mólu 2-benzotiazolylhydrazínu sa suspenzuje v 100 ml etanolu, k tomu sa pri-

kvapká 0,1 mólu koncentrovanej kyseliny bromovodíkovej. Pevná látka prejde do roztoku. Po dvojhodinovom státi pri laboratórnej teplote sa vylúčia biele kryštálky s t. t. 274—5 °C, výťažok 90 %.

Sumárny vzorec: C₇H₈N₂SBr M_r 244,09

Analýza:

Vypočítané:

% C: 34,44
% H: 2,47
% N: 17,21
% S: 13,13
% Br: 32,82

zistené:

% C: 34,32
% H: 2,29
% N: 17,09
% S: 12,98
% Br: 32,67

Príklad 3

6-Metyl-2-benzotiazolylhydrazínium bromid

0,05 mólu 2-amino-6-metylbenzotiazolu sa rozpustí v 150 ml konc. kyseliny chlorovodíkovej. K tomu sa prileje 0,05 mólu dusitanu sodného, rozpusteného v 9 ml vody. Teplota sa udržiava pri 0 °C. Po dvojhodinovej reakcii k roztoku sa prileje 0,1 mólu chloridu cínatého a 20 ml kyseliny chlorovodíkovej. Teplota sa udržiava na —5 až 0 °C. Reakčná zmes sa mieša hodinu, potom sa zrazenina odfiltruje, premyje alkoholom a éterom a povarí v horúcej vode a opäť prefiltruje. Do filtrátu sa zavedie sírovodík. Vylúčený chlorid cíničitý sa odfiltruje a filtrát sa zahustí. Takto získaný 6-metyl-2-benzotiazolylhydrazínium chlorid sa kryštalizuje z etanolu, potom čistý produkt sa rozpustí v 30 ml studenej vody, prileje sa 0,08 mólu koncentrovanej kyseliny bromovodíkovej. Po 24 hodinovej reakčnej dobe pri laboratórnej teplote sa vylúči 6-metyl-2-benzotiazolylhydrazínium bromid s t. t. 265 až 267 °C. V 95% výťažku.

Sumárny vzorec: C₈H₁₀N₃SBr M_r 260,13

Analýza:

Vypočítané:

% C: 36,95
% H: 3,87
% N: 16,15
% Br: 30,72

zistené:

% C: 36,75
% H: 3,59
% N: 15,98
% Br: 30,52

Príklad 4

6-Bróm-2-benzotiazolylhydrazínium
bromid

Postup prípravy je rovnaký s príkladom
3. Reakčný produkt je bielej farby, s t. t.
273 až 274 °C.

Sumárny vzorec: $C_7H_7N_3SBr_2$ M_r 325,01

Analýza:

Vypočítané:

% C: 25,86
% H: 2,17
% N: 12,92
% S: 9,86
% Br: 49,17

zistené:

% C: 25,66
% H: 2,32
% N: 12,78
% S: 9,53
% Br: 49,00

Príklad 6

6-Chlór-2-benzotiazolylhydrazínium
bromid

Postup prípravy ako v príklade 3. Izolo-
vaný produkt je bielej farby s t. t. 281 až
282 °C.

Sumárny vzorec: $C_7H_7N_3SBrCl$ M_r 280,55

Analýza:

Vypočítané:

% C: 30,02
% H: 2,60
% N: 15,00
% Br: 27,86

zistené:

% C: 29,83
% H: 2,27
% N: 14,89
% Br: 27,52

Príklad 7

6-Nitro-2-benzotiazolylhydrazínium
bromid

Postup prípravy je rovnaký s príkladom
3. Izolované kryštálíky sú žltej farby, s t. t.
302 až 304 °C.

Sumárny vzorec: $C_7H_7N_4SBrO_2$ M_r 291,18

Analýza:

Vypočítané:

% C: 28,89
% H: 2,43
% N: 19,25
% Br: 27,14

zistené:

% C: 28,81
% H: 2,39
% N: 19,07
% Br: 26,98

Účinok syntetizovaných zlúčenín podľa
vynálezu na predlžovací rast primárnych
koreňov *Vicia sativa* L.

Zlúčenina podľa príkladu	Maxim. stimul./24 h. molarita 10^{-5} %	Maxim. inhibícia/24 h. molarita 10^{-3} %
1	—	—12,36
2	—	—87,88
3	—	—93,28
4	—	—49,70
5	+33,50	—

Kontrola sa rovná 100 %

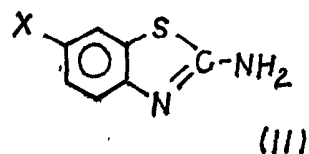
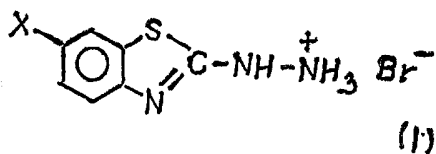
Rastové testy boli realizované meraním
dĺžky primárnych koreňov v predlžovacom
raste na rastlinnom objekte *Vicia sativa* L.
v Petriho miskách, v termostate, v tme pri
25 °C. Bola meraná dĺžka primárnych kore-
ňov po 24 hodinách inkubácii klíčencov v
molárnych roztokoch skúmaných látok. Klí-

čence po 48 hodinovom raste sa exponova-
li v koncentračnej škále 10^{-13} až 10^{-3} M.
Šírka pokusného a kontrolného súboru
predstavovala 20 klíčencov v jednej Petriho
miske. Varianta pokusu obsahovala 5 Petri-
ho misiek, čo predstavuje v jednej varian-
te 100 jedincov. Pokus bol trikrát opako-
vaný.

PREDMET VYNÁLEZU

1. 6-Substituované-2-benzotiazolyldhrazínium bromidy obecného vzorca I

uvedený význam vyznačujúci sa tým, že sa nechá reagovať 6-X-2-amínobenzotiazol obecného vzorca II



kde X znamená vodík, metyl, chlór, bróm alebo nitroskupinu.

2. Spôsob prípravy 6-substituovaných-2-benzotiazolyldhrazíniumbromidov podľa bodu 1 obecného vzorca I, kde X má vyššie

s kyselinou dusitou a chloridom cínatým pri teplote 0 °C v prostredí kyseliny chlorovodíkovej a z produktu sa pripraví bromid pôsobením bromovodíkovej kyseliny.