



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

269 044

(21) PV 8092-88-J

(22) Prihlášené 08 12 88

(40) Zverejnené 14 08 89

(45) Vydané 31 08 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 277/82

(75)
Autor vynálezu

HENSELOVÁ MÁRIA RNDr. CSc.,
GVOZDŽAKOVÁ ANNA doc. RNDr. CSc.,
VARKONDA ŠTEFAN RNDr. CSc.,
KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc.,
POHANKOVÁ MÁRIA RNDr.,
TICHÁ ESTER RNDr.,
DOBROVODSKÁ ALŽBETA, BRATISLAVA

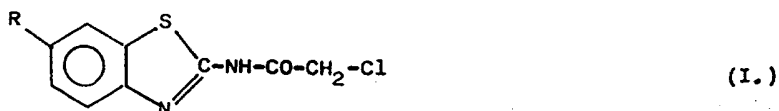
(54)

2-(Chlóracetylamino)-6-substituované
benzotiazoly a spôsob ich prípravy

(57)

Riešenie sa týka 2-chlóracetylamino-6-metyl (alebo metoxy) benzotiazolov a spôsobu ich prípravy reakciou 2-amino-6-metyl (alebo metoxy) benzotiazolu s chlóracetylchloridom v prostredí organického riedidla, pri teplote od 10 °C do teploty varu reakčnej zmesi, počas 2 až 5 h. Uvedené zlúčeniny je možné použiť ako regulátory rastu rastlín a fungicídy.

Vynález sa týka 2-(chlóracetylamino)-6-substituovaných benzotiazolov všeobecného vzorca I.



kde R je metyl alebo metoxyskupina

a spôsobu ich prípravy. 2-(Chlóracetylamino)-6-substituované benzotiazoly všeobecného vzorca I je možné použiť ako regulátory rastu rastlín a fungicidy.

Deriváty benzotiazolu predstavujú rozsiahlu skupinu heterocyklických zlúčenín s veľmi rôznorodým použitím. 3-Substituované benzotiazoliové soli sú známe ako účinné látky prostriedkov na reguláciu rastu rastlín a zvyšovanie obsahu sacharózy v rastlinách, ktoré ju produkujú (CS 237 706, CS 250 876) a tiež prostriedkov na zlepšovanie technologických parametrov poľnohospodárskych plodín (CS 239 411). Ako stimulatory rastu rastlín sú známe N-substituované oxobenzotiazolíny a oxobenzoxazolíny (US 4 149 871, US 4 227 915). Niektoré 2-alkyltic-3-alkylbenzotiazoliové soli sú známe ako stimulatory alebo inhibítory rastu rastlín (CS 239 422), 2-styryl-3-substituované benzotiazoliové soli sú opísané ako regulátory rastu rastlín, fungicidy a baktericidy a 3-aryloxyacetyl-2-benzotiazolinóny ako herbicidy a regulátory rastu rastlín (PV 2 979-87, CS 263 377).

Teraz sa zistili nové 2-(chlóracetylamino)-6-substituované benzotiazoly všeobecného vzorca I., kde R má už uvedený význam a spôsob ich prípravy reakciou 2-amino-6-substituovaného benzotiazolu všeobecného vzorca II.



kde R má už uvedený význam,

s chlóracetylchloridom v prostredí organického riedidla, pri teplote od 10 °C do teploty varu reakčnej zmesi, počas 2 až 5 h.

2-Chlóracetylamino-6-substituované benzotiazoly všeobecného vzorca I podľa vynálezu je možné použiť ako stimulatory rastu rastlín, významne ovplyvňujúce predlžovací rast a celkovú tvorbu biomasy ošetrovaných rastlín a ako fungicidy proti hospodársky významným chorobám rastlín, ktoré spôsobujú patogény ako *Alternaria* sp., *Fusarium nivale*, *Botrytis cinerea*, *Tilletia foetida* a ďalšie. Na tieto účely sa môžu upraviť na roztoky, emulzie, prášky, prípadne iné aplikačné formy známymi spôsobmi, napríklad zmiešaním účinnej látky s pomocnými látkami ako sú rozpúšťadlá, nosiče, riedidlá, prípadne za použitia povrchovoaktívnych látok ako sú emulgátory, dispergátory a podobne. Obsah zlúčeniny všeobecného vzorca I podľa vynálezu v takýchto aplikačných formách sa môže pohybovať od 0,01 do 95 % hmot.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

K roztoku 0,05 molu 2-amino-6-metylbenzotiazolu v 50 cm³ bezvodého octónu sa prikvapkalo za miešania 0,06 molu chlóracetylchloridu, reakčná zmes sa nechala stáť počas 3 h, pri teplote 20 až 25 °C, vylúčená zrazenina sa odsála a kryštalizovala zo zmesi aceton-alkohol (2:1), čím sa získala 2-(chlóracetylami-
no)-6-metylbenzotiazol (zlúčenina A) s teplotou topenia 203 °C až 205 °C vo výťažku 75 %.

Elementárna analýza pre C₁₀H₉N₂SOCl, molekulová hmotnosť 240,69:
Vypočítané : 49,50 % C, 3,75 % H, 11,63 % N, 13,32 % S
Nájdene : 49,38 % C, 3,51 % H, 11,49 % N, 13,07 % S

Príklad 2

K roztoku 0,05 molu 2-amino-6-metoxybenzotiazolu v 50 cm³ bezvodého toluénu sa prikvapkalo za miešania 0,05 molu chlóracetylchloridu, reakčná zmes sa nechala stáť 3 h pri teplote 55 až 60 °C a spracovala sa rovnako ako v príklade 1. Získal sa 2-(chlóracetylami-
no)-6-metoxybenzotiazol (zlúčenina B) s teplotou topenia 241 až 242 °C vo výťažku 78 %.

Elementárna analýza pre C₁₀H₉N₂SO₂Cl, molekulová hmotnosť: 256,39
vypočítané : 47,63 % C, 3,53 % H, 10,91 % N, 12,49 % S
Nájdene : 47,53 % C, 3,39 % H, 10,85 % N, 12,38 % S

Príklad 3

Semená pohanky (*Fagopyrum vulgare* L.) sa vysiali do pokusných nádob naplnených hlinito-piesočnatou pôdou do riadkov v počte 25 semien na nádobu a nechali sa vyrásť do štádia klíčnych listov. Potom sa vyjednotili na rovnaký počet (20 ks) na nádobu a v štádiu diferenciácie primárnych pravých listov sa na rastlinu aplikovala zlúčenina podľa príkladu 1 (zlúčenina A) vo forme roztokov odstupňovanej koncentrácie 25 až 500 mg účinnej látky. l⁻¹ v množstve 7 ml na 700 cm². Rastliny sa udržiavali v skleníku pri teplote 26 až 28 °C s doplnkovým osvetlením 8 000 luxov s 12-hodinovou fotoperiódou. Po 14-ich dňoch sa účinok testovanej zlúčeniny hodnotil na základe dĺžkového prírastku hlavnej stonky od miesta aplikácie po terminálny bod. Porovnaním dĺžkového prírastku ošetrovaných a neošetrovaných rastlín sa zistil stimulačný účinok a vyjadril sa v % kontroly.

Údaje zhrnuté v tabuľke 1 sú priemerom zo štyroch opakovaní a potvrdzujú významný stimulačný účinok zlúčeniny A na terminálny rast rastlín pohanky.

Tabuľka 1

Testovaná zlúčenina	Koncentrácia mg. l ⁻¹	Priemerná dĺžka stonky	
		$\bar{X}$, mm	% K
zlúčenina A	-	264,0	100,0
	25	275,0	104,2
	50	293,0	111,0
	75	297,0	112,5
	100	313,0	118,6
	500	299,6	113,5

Príklad 4

Semená jarného jačmeňa odrody Favorit sa nechali máčať 24 h v roztokoch zlúčeniny podľa príkladu 1 (zlúčenina A) odstupňovanej koncentrácie. Na Petriho misky s 5 ml destilovanej vody, opatrené krúžkom filtračného papiera sa umiestnilo po 10 semien a misky sa vložili do termostatu pri teplote 26 °C + °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 85 až 90 %. Po 8-ich dňoch sa metricky hodnotil dĺžkový prírastok koreňa a koleoptily. Porovnaním dĺžkových prírastkov ošetrovaných a neošetrovaných rastlín sa zistilo percento stimulačného účinku testovanej zlúčeniny v porovnaní s kontrolou. Údaje zhrnuté v tabuľke 2 sú priemerom zo štyroch opakovaní a potvrdzujú významný vplyv zlúčeniny A na predĺžovací rast rastlín jačmeňa.

Tabuľka 2

Testovaná zlúčenina	Koncentrácia mg. l ⁻¹	Priemerná dĺžka			
		koreň		koleoptika	
		$\bar{X}$, mm	% K	$\bar{X}$, mm	% K
zlúčenina A	-	122,5	100,0	140,0	100,0
	0,01	149,6	122,1	151,1	107,9
	0,1	128,4	104,8	155,0	110,7
	1,0	108,1	88,2	142,1	101,5
	10,0	97,5	79,6	119,4	85,3

Príklad 5

Semená jarného jačmeňa odrody Favorit sa nechali 24 h máčať v roztokoch zlúčeniny podľa príkladu 1 (zlúčenina A) odstupňovanej koncentrácie v rozsahu 0,01 až 10 mg účinnej látky.l⁻¹, potom sa sušili 24 h pri laboratórnej teplote, vysiali do pokusných nádob naplnených piesočnato-hlinitou pôdou, v počte 20 semien na nádobu a pri pravidelnej zálievke sa potom udržiavali v skleníku pri teplote 26 až 28 °C počas 16 dní. Účinok testovanej zlúčeniny sa hodnotil na základe celkového prírastku biomasy ošetrovaných a neošetrovaných rastlín, ktorý sa prepočítal na priemernú hmotnosť jednej rastliny z celkového počtu 100 rastlín.

Porovnaním priemernej hmotnosti biomasy ošetrovaných a neošetrovaných rastlín sa vypočítalo percento stimulačného účinku. Údaje uvedené v tabuľke 3 ilustrujú stimulačný vplyv zlúčeniny A na prírastok celkovej biomasy rastlín jačmeňa.

Tabuľka 3

Testovaná zlúčenina	Koncentrácia mg. l ⁻¹	Priemerná hmotnosť rastliny, mg	
		$\bar{x}$	% K
-	-	241,6	100,0
	0,01	307,7	127,4
	0,1	266,7	110,4
zlúčenina A	1,0	255,6	105,8
	10,0	247,1	102,3

Príklad 6

a) Odmeralo sa po 9 cm³ živného agarného média, ku ktorému sa pridalo po 1 cm³ roztokov testovaných zlúčenín podľa príkladu 1 (zlúčenina A) a podľa príkladu 2 (zlúčenina B) v odstupňovaných koncentráciách a po premiešaní sa homogenáty vyliali na Petriho misky. Po stuhnutí sa do stredu umiestnilo inokulum o priemere 10 mm získané z rastúcej kolónie príslušnej mikromycéty-*Alternaria* sp., *Botrytis cinerea*, *Fusarium nivale*. Misky sa vložili do termostatu a udržiavali sa pri teplote optimálnej pre rast jednotlivých patogénov.

b) Do vzoriek po 100 g vysterilizovanej preosiatej zeminy sa pridalo po 100 mg zlúčeniny A a zlúčeniny B a zmesi sa dôkladne zhomogenizovali a upravili na odstupňované koncentrácie testovaných zlúčenín pridaním čistej zeminy. Takýmito zmesami sa naplnili Petriho misky, povrch sa urovnal a navlhčil. Na vlhký povrch sa inokulovala vodná suspenzia chlamydospór *Tilletia foetida* (1,5 cm³ na nádobu) laboratórnym postrekovačom. Inkubácia prebiehala v termostate pri teplote optimálnej pre rast patogéna.

Rast kolónii húb sa v obidvoch postupoch (6a, 6b) sledoval priebežne a vyhodnocoval metricky. Na základe rastových kriviek sa vyhodnotila fungicídna aktivita testovaných zlúčenín a vyjdrla sa ako minimálna inhibičná koncentrácia - MIC (v mikrogramoch účinnej látky na 1 cm³).

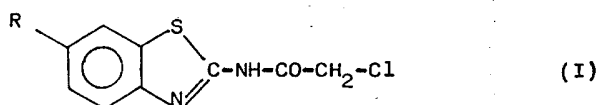
Z tabuľky 4 je zrejmý fungicídny účinok testovaných zlúčenín na modelové mikromycéty.

Tabuľka 4

Testované zlúčeniny	Alternaria sp.	Botrytis cinerea	Fusarium nivale	Tilletia foetida
zlúčenina A	50 < MIC	100 < MIC	>100 MIC > 100	31,6 < MIC < 100
zlúčenina B	MIC < 50	MIC > 100	MIC > 100	31,6 < MIC < 100

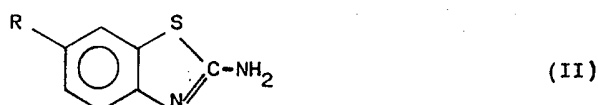
P R E D M E T V Y N A L E Z U

1. 2-(Chlóracetylamino)-6-substituované benzotiazoly všeobecného vzorca I.



kde R je metyl alebo metoxyskupina.

2. Spôsob prípravy 2-(chlóracetylamino)-6-substituovaných benzotiazolov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa na 2-amino-6-substituovaný benzotiazol všeobecného vzorca II.



kde R má už uvedený význam,
pôsobí chloracetylchloridom v prostredí organického riedidla, pri teplote od 10 °C do teploty varu reakčnej zmesi, počas 2 až 5 h.