



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: A 01 N 43/74
C 07 D 417/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

633 411

②① Gesuchsnummer: 6271/77

②② Anmeldungsdatum: 20.05.1977

③③ Priorität(en): 20.05.1976 US 688447
24.05.1976 US 689427

②④ Patent erteilt: 15.12.1982

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1982

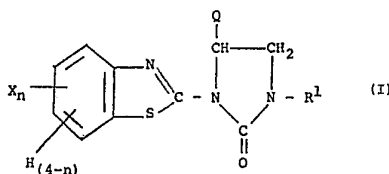
⑦③ Inhaber:
Velsicol Chemical Corporation, Chicago/IL (US)

⑦② Erfinder:
Frank Wu, Libertyville/IL (US)
John Krenzer, Oak Park/IL (US)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ Herbizides Mittel sowie Verfahren zur Herstellung von neuen 1-Benzothiazolyimidazolidinonen.

⑤⑦ Ein herbizides Mittel enthält als Wirkstoff ein neues 1-Benzothiazolyimidazolidinon der Formel



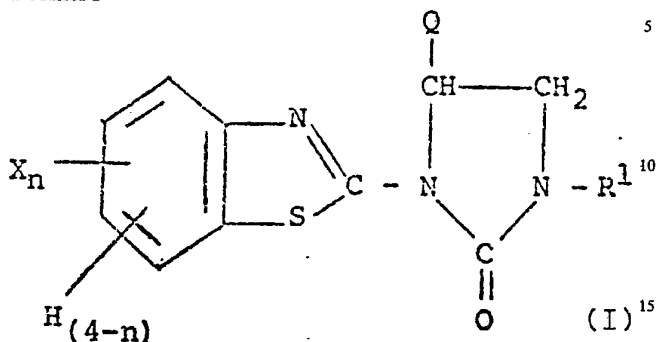
worin die Substituenten in Anspruch 1 definiert sind.

Die neuen Verbindungen werden hergestellt durch Cyclisierung einer Verbindung der Formel IV zur entsprechenden 5-Hydroxyverbindung der Formel I, welche gegebenenfalls zu den entsprechenden Estern und Aminen weiter umgesetzt wird.

Die neuen Verbindungen eignen sich besonders gut zur Unkrautbekämpfung, da sie gegenüber Nutzpflanzen praktisch nicht toxisch sind.

PATENTANSPRÜCHE

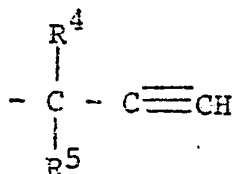
1. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoff ein neues 1-Benzothiazolyl-imidazolidinon der Formel I



enthält, worin

X eine Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe bedeutet, n 0, 1 oder 2 ist,

R¹ eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe oder eine Gruppe der Formel:

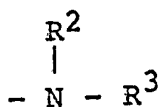


ist, wobei in dieser Formel

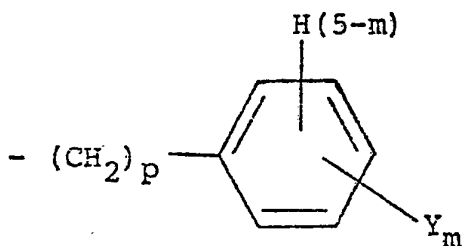
R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder Alkylgruppen stehen, und

Q die folgenden Bedeutungen besitzt:

- (1) eine Hydroxylgruppe,
- (2) eine Amingruppe der Formel



worin R² und R³ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Gruppe der Formel



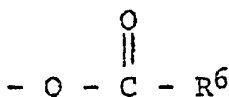
bedeuten, worin

p = 0 oder 1 ist,

m = 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist, und

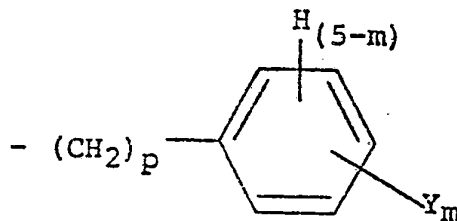
Y eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthio-Gruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe bedeutet, oder

(3) eine Estergruppe der Formel:



ist, worin

R⁶ eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Alkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Gruppe der Formel



15 bedeutet, wobei in dieser Formel

p = 0 oder 1 ist,

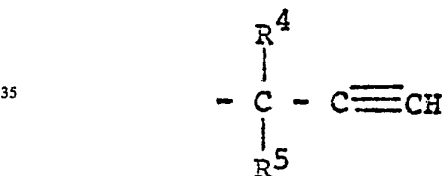
m = 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 bedeutet, und

Y eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthio-Gruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe bedeutet.

2. Herbizides Mittel nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem in ihm enthaltenen Wirkstoff der Formel I

25 X eine gegebenenfalls mit Chlor oder Brom substituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethylgruppe, eine Alkoxygruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, ein Chloratom oder Bromatom ist,

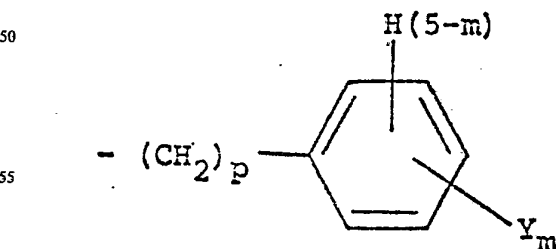
R¹ eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel:



bedeutet, worin

40 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Alkylgruppen mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkyl-, Halogenalkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkoxyalkylgruppen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkenylgruppen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder Gruppen der Formel



bedeuten, worin

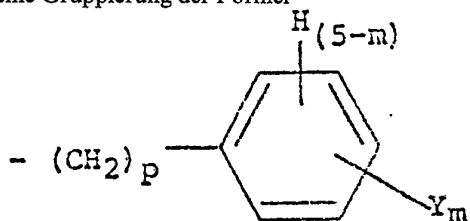
60 p = 0 oder 1 ist,

m = 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 bedeutet,

Y eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Chloralkyl- oder Bromalkylgruppe mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, die Trifluormethylgruppe, ein Halogenatom, die Nitrogruppe oder die Cyanogruppe ist,

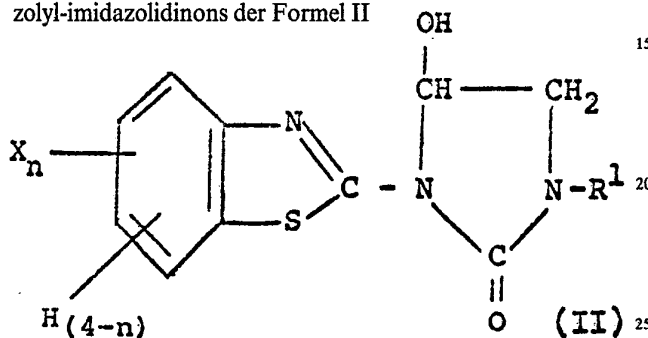
R⁶ eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkoxyalkylgruppe mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im

Alkylteil, eine Alkenylgruppe mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppierung der Formel



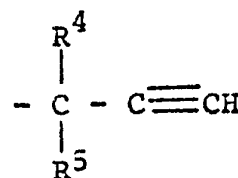
bedeutet, worin m, p und Y weiter oben definiert sind.

3. Verfahren zur Herstellung eines neuen 1-Benzothiazolyl-imidazolidinons der Formel II



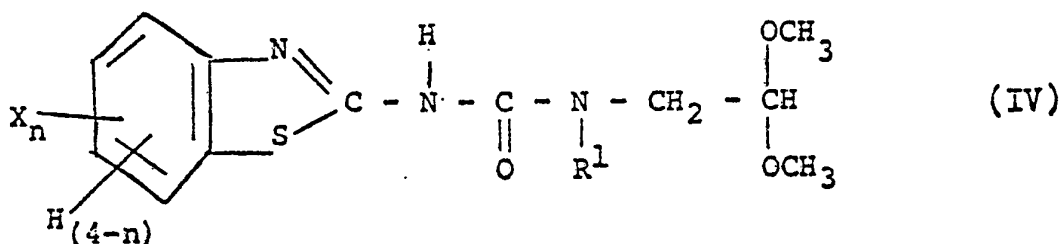
15

ist, wobei in dieser Formel



20

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder Alkylgruppen stehen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel IV:



in welcher

X, n und R¹ die gleiche Bedeutung aufweisen wie in Formel II, zu der Verbindung der Formel II cyclisiert.

4. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

5. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

6. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

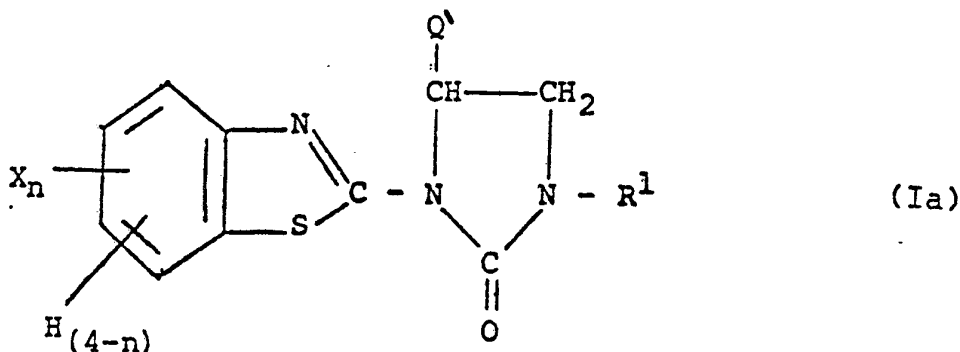
7. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

8. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

9. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

10. Verfahren nach Patentanspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3-β-bromäthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

11. Verfahren zur Herstellung des neuen 1-Benzothiazolyl-imidazolidinons der Formel Ia

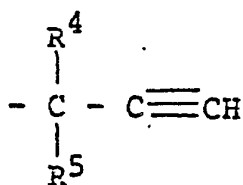


worin

X eine Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe bedeutet,

n 0, 1 oder 2 ist,

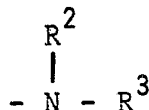
R¹ eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe oder eine Gruppe der Formel:



ist, wobei in dieser Formel

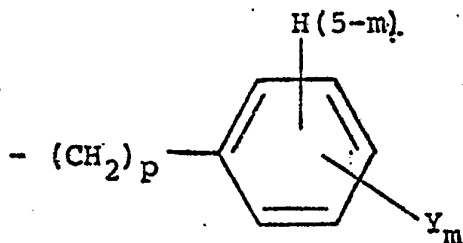
R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoffatom oder Alkylgruppen stehen, und

Q' eine Aminogruppe der Formel



bedeutet, worin

R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Gruppe der Formel

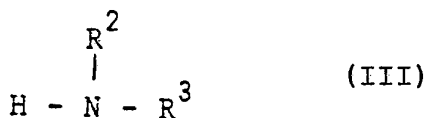


bedeuten, worin

$p = 0$ oder 1 ist,

$m = 0$ oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist, und

Y eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthio-
gruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe,
eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe bedeutet,
dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Verfahren ge-
mäss Patentanspruch 3 eine Verbindung der Formel IV zu
einer entsprechenden Hydroxyverbindung der Formel II
cyclisiert, und diese dann mit Ammoniak oder einem Amin
der Formel III



in welcher

R^2 und R^3 die gleiche Bedeutung aufweisen wie in Formel Ia, zu den Verbindungen der Formel Ia umgesetzt.

12. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-äthylamino-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

13. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-*t*-butylamino-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

14. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5-allylamino-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

15. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5- β -chloräthylamino-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

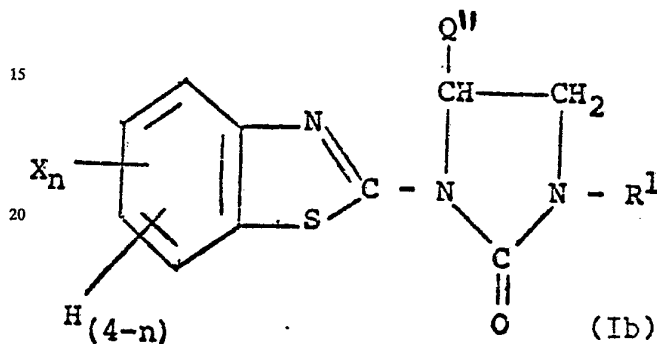
16. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5- β -hydroxyäthylamino-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

17. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-methoxymethylamino-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

18. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3- β -bromäthyl-5-cyclopropylamino-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

19. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-anilino-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

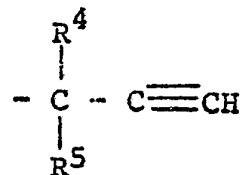
20. Verfahren zur Herstellung von neuen 1-Benzothiazol-yl-imidazolidinonen der Formel Ib



wobei in dieser Formel

X_n eine Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe bedeutet,
 $n = 0, 1$ oder 2 ist,

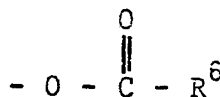
R^1 eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe oder eine Gruppe der Formel:



ist, wobei in dieser Formel

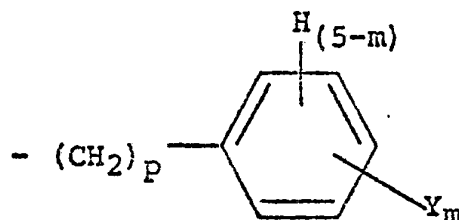
R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoffatom oder Alkylgruppen stehen, und

Q'' eine Estergruppe der Formel



darstellt, worin

R^6 eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Alkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, wobei in dieser Formel

$p = 0$ oder 1 ist,

$m = 0$ oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 bedeutet, und

Y eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthio-
gruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe,

eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 3 eine Verbindung der Formel IV zu der Hydroxyverbindung der Formel II cyclisiert, und diese dann mit einer Säure der Formel V



in welcher

R^6 die gleiche Bedeutung aufweist wie in Formel 1b, oder einem reaktiven funktionellen Derivat dieser Säure zu den Verbindungen der Formel 1b verestert.

21. Verfahren nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-acetyloxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

22. Verfahren nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-acryloyloxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

23. Verfahren nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5- α -chloracetyloxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

24. Verfahren nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5-propinoyloxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

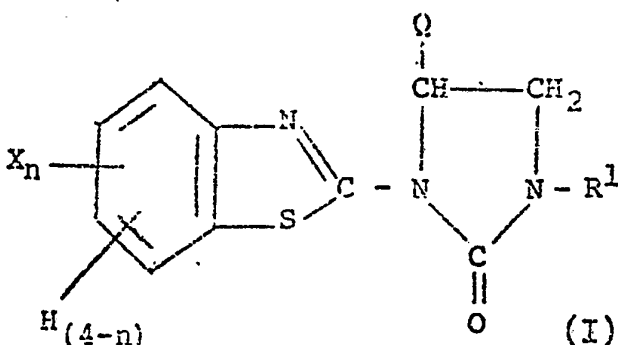
25. Verfahren nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5- α -methoxyacetyloxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

26. Verfahren nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-cyclopropylcarbonyloxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

27. Verfahren nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-(5-Trifluormethyl-benzothiazol-2-yl)-3- β -bromäthyl-5-benzoyloxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

28. Verfahren nach Patentanspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-benzoyloxy-1,3-imidazolidin-2-on herstellt.

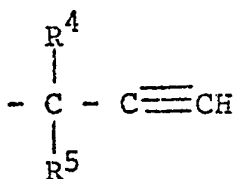
Die Erfindung betrifft ein herbizides Mittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es als Wirkstoff ein neues 1-Benzothiazol-yl-imidazolidinon der Formel I



enthält, worin

X eine Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe bedeutet, n 0, 1 oder 2 ist,

R^1 eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe oder eine Gruppe der Formel



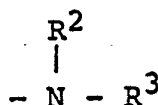
bedeutet, und wobei

R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Wasserstoffatom oder Alkylgruppen stehen, und

Q die folgenden Bedeutungen besitzt:

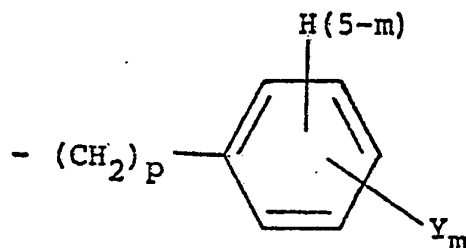
(1) eine Hydroxylgruppe,

(2) eine Aminogruppe der Formel



worin R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Alkoxy-

alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Gruppe der Formel



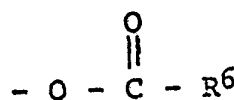
bedeuten, worin

p = 0 oder 1 ist,

m = 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist,

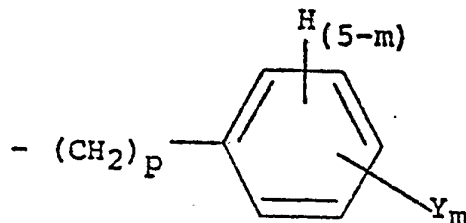
und

Y eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe bedeutet, oder (3) eine Estergruppe der Formel:



ist, worin

R^6 eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Alkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, wobei in dieser Formel

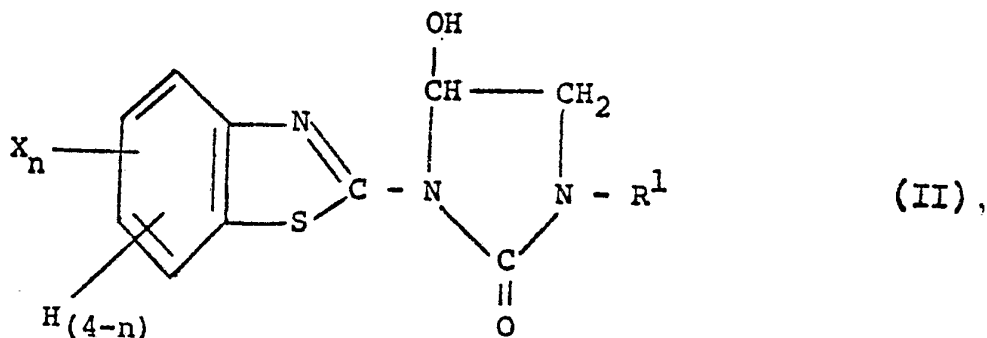
p = 0 oder 1 ist,

m = 0 oder eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 be-

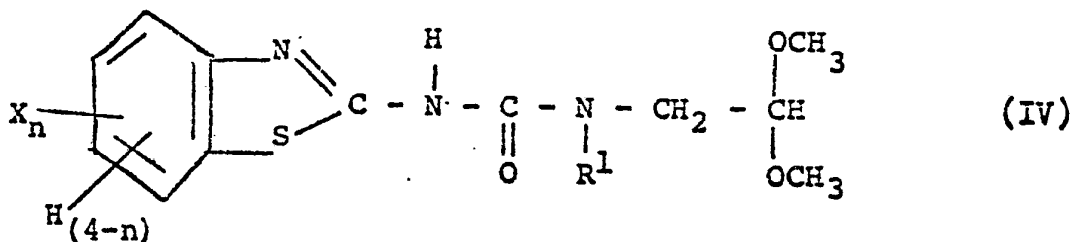
deutet, und

Y eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, ein Halogenatom, eine halogenierte Alkylgruppe, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe bedeutet.

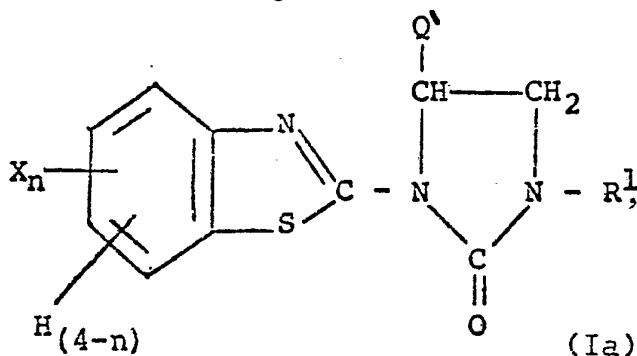
Neue Verbindungen der Formel



worin die Substituenten weiter oben definiert sind, werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man eine Verbindung der Formel



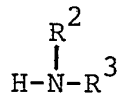
zu der Verbindung der Formel II cyclisiert.
Die neuen Verbindungen der Formel



worin Q' eine Gruppe der Formel

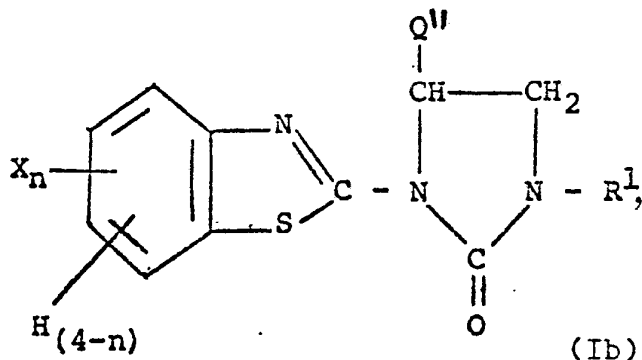


ist, werden erfindungsgemäss erhalten, indem man zuerst Verbindungen der Formel II herstellt und diese dann mit Ammoniak oder einem Amin der Formel



umsetzt.

Weitere neue Verbindungen der Formel



worin Q'' eine Estergruppe der Formel



darstellt, werden erfindungsgemäss ebenfalls aus erhaltenen Verbindungen der Formel II durch Umsetzung mit einer Säure der Formel

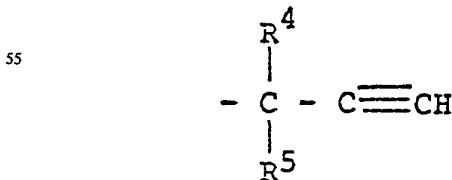


oder einem reaktiven funktionellen Derivat dieser Säure hergestellt.

Die neuen Verbindungen weisen eine hohe herbizide Aktivität auf.

In bevorzugten neuen Verbindungen der Formel I ist X eine gegebenenfalls mit Chlor oder Brom substituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, eine Trifluormethylgruppe, eine Alkoxygruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, ein Chloratom oder Bromatom, n ist 0, 1 oder 2

R¹ ist eine gegebenenfalls halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel:

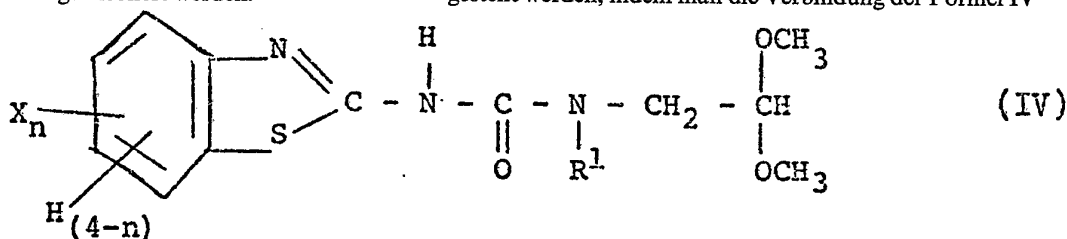


worin

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Alkylgruppen mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R² und R³ sind unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkyl-, Halogenalkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkoxyalkylgruppen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Alkenylgruppen mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen,

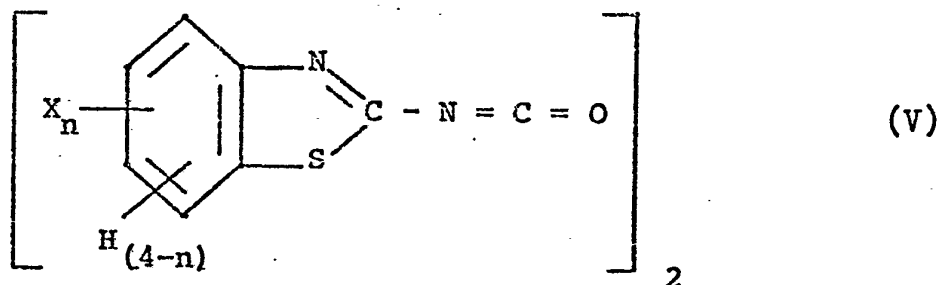
In diesen Fällen kann das erwünschte Produkt durch fraktioniertes Niederschlagen isoliert werden.



wobei in dieser Formel

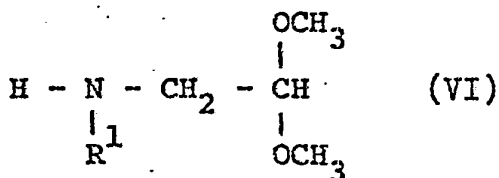
X, n und R¹ wie oben definiert sind, in einem verdünnten sauren Reaktionsmedium während einer Zeitspanne von etwa 10 bis etwa 60 Minuten erhitzt. Temperaturen von etwa 60 °C bis zur Rückflusstemperatur der Reaktionsmischung können angewandt werden. Das Reaktionsmedium kann eine verdünnte wässrige anorganische Säure, wie zum Beispiel Chlorwasserstoffsäure in einer Konzentration von etwa 0,5 bis etwa 10% enthalten. Wassermischbare Niederalkanole können ebenso geeigneterweise dem Reaktionsmedium zugesetzt werden, um die Löslichkeit des Ausgangsmaterials zu

verbessern. Nach Abschluss der Reaktion kann das erwünschte Produkt durch Abdampfen der verwendeten Lösungsmittel, wenn es in diesen löslich ist, oder durch Filtration, wenn es in Form eines Niederschlages anfällt, gewonnen werden. Dieses Produkt kann sodann als solches angewandt werden, oder es kann weiter nach üblichen Verfahrensweisen, wie zum Beispiel Auslaugung, Umkristallisieren, Waschen und ähnliches gereinigt werden. Die Verbindungen der Formel IV können hergestellt werden, indem man eine molare Menge eines Isocyanatdimeren der Formel V



wobei in dieser Formel

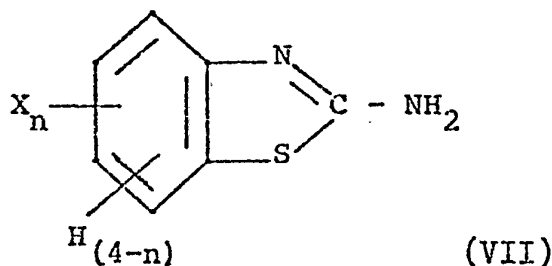
X und n wie oben definiert sind, mit etwa zwei molaren Mengen eines Dimethylacetals der Formel VI



wobei in dieser Formel

R¹ wie oben definiert ist, umgesetzt. Diese Reaktion kann ausgeführt werden, indem man das Isocyanatdimere der Formel V in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Benzol, mit dem Acetal der Formel VI bei Zimmertemperatur zusammenbringt und die so erhaltene Mischung während einer Zeitspanne von etwa 1/2 bis zu 4 Stunden rührt. Anschließend kann die Reaktionsmischung filtriert werden, und aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel gewöhnlich abgedampft, wodurch man das erwünschte Produkt erhält. Dieses Produkt kann sodann als solches oder nach weiterer Reinigung nach üblichen Verfahrensweisen angewandt werden.

Das Isocyanatdimere der Formel V kann hergestellt werden, indem man ein Benzothiazol der allgemeinen Formel VII



wobei in dieser Formel

X und n wie oben definiert sind, mit Phosgen umgesetzt. Diese Reaktion kann ausgeführt werden, indem man eine Aufschlämmung oder eine Lösung des Benzothiazoles in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel Essigsäureäthylester, zu einer Lösung von Phosgen in einem ähnlichen Lösungsmittel zusetzt. Die so erhaltene Mischung kann sodann auf Rückflusstemperatur während einer Zeitspanne von etwa 1/2 bis zu etwa 2 Stunden erhitzt werden. Das erwünschte Produkt kann sodann durch Filtration gewonnen werden, wenn es in Form eines Niederschlages anfällt, oder durch Abdampfen des organischen Lösungsmittels, wenn es in diesem löslich ist.

Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel VI zur Herstellung der neuen Verbindungen sind die folgenden Verbindungen:

das Dimethylacetal des 2-Methylaminoacetaldehydes, das Dimethylacetal des 2-Äthylaminoacetaldehydes, das Dimethylacetal des 2-Propylaminoacetaldehydes, das Dimethylacetal des 2-Allylaminoacetaldehydes, das Dimethylacetal des 2-Chlormethylaminoacetaldehydes, das Dimethylacetal des 2-β-Bromäthylaminoacetaldehydes, das Dimethylacetal des 2-Propargylaminoacetaldehydes und ähnliche.

Typische Beispiele für geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel VII zur Herstellung der neuen Verbindungen sind die folgenden Verbindungen:

2-Aminobenzothiazol, 2-Amino-5-methylbenzothiazol, 2-Amino-6-chlorbenzothiazol, 2-Amino-4,5-dimethylbenzothiazol, 2-Amino-7-brombenzothiazol, 2-Amino-6-methoxybenzothiazol, 2-Amino-6-fluorbenzothiazol, 2-Amino-4-methyl-6-chlorbenzothiazol, 2-Amino-4-chlormethylbenzothiazol, 2-Amino-5-bromäthylbenzothiazol, 2-Amino-6-trifluormethylbenzothiazol und ähnliche.

Typische Beispiele für Verbindungen der Formeln VIII und IX, die zur Herstellung der neuen Verbindungen dienen,

sind die Säurechloride oder Anhydride der folgenden Säuren:

Essigsäure, Propionsäure, Butansäure, Pentansäure, Hexansäure, Octansäure, Dodecansäure, Octadecansäure, Acrylsäure, Butensäure, Pentensäure, Chloressigsäure, Bromessigsäure, β -Chlorbutansäure, Cyclohexylcarbonsäure, Cyclopropylcarbonsäure, Benzoesäure, Toluylsäure, 4-Chlorbenzoesäure, 3-Brombenzoesäure, 4-Fluorbenzoesäure, 4-Methoxybenzoesäure, 4-Äthoxybenzoesäure, 4-Chlormethylbenzoesäure, 4-Trifluormethylbenzoesäure, 3,4,5-Trichlorbenzoesäure, 3-Methylthiobenzenoesäure, 3-Äthylthiobenzenoesäure, 4-Butylthiobenzenoesäure, Phenyllessigsäure, 4-Methylphenyllessigsäure, Propionsäure, Butinsäure, Methoxyessigsäure, β -Methoxypropionsäure, γ -Äthoxybutansäure und ähnliche.

Die Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen sind anhand der Beispiele näher erläutert.

Präparat 1

Herstellung von Benzothiazol-2-yl Isocyanatdimerem

Eine gesättigte Lösung von Phosgen in Essigsäureäthylester (1200 ml) wird in einem Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 100,0 g 2-Aminobenzothiazol (0,67 Mol) wird sodann unter Rühren zugefügt. Nachdem die Zugabe vollständig ist, wird die Reaktionsmischung erwärmt und während etwa einer Stunde unter Rückflussbedingungen gehalten. Anschliessend wird die Reaktionsmischung zur Trockene eingedampft, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich das Isocyanatdimere von Benzothiazol-2-yl in Form eines gelben Feststoffes erhält, der einen Schmelzpunkt von 250–252 °C aufweist.

Präparat 2

Herstellung des Dimethylacetals von 2-(1-Methyl-3-benzothiazol-2-ylureid)acetaldehyd

Das Isocyanatdimere von Benzothiazol-2-yl, das in Präparat 1 hergestellt wurde, 300 ml Benzol und das Dimethylacetal von 2-Methylaminoacetaldehyd (80 g; 0,67 Mol) werden in einen Glas-Reaktionsbehälter eingebracht, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während einer Zeitspanne von etwa einer Stunde gerührt. Nach dieser Zeit wird die Mischung filtriert, um einen gelben Feststoff, der sich gebildet hat, zu entfernen. Das Filtrat wird sodann unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, und man erhält das erwünschte Produkt, nämlich das Dimethylacetal von 2-(1-Methyl-3-benzothiazol-2-ylureid)-acetaldehyd in Form eines Öls.

Beispiel 1

Herstellung von 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on

Das Dimethylacetal von 2-(1-Methyl-3-benzothiazol-2-ylureid)-acetaldehyd (150 g), 750 ml Methanol, 750 ml Wasser und 75 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure werden in einen Glas-Reaktionsbehälter eingebracht, welcher mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist. Die Reaktionsmischung wird unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff gehalten, und man erhitzt auf Rückflusstemperatur während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten. Nach dieser Zeit wird die Mischung vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wird mit wässriger Natriumbicarbonatlösung (500 ml) versetzt. Die Mischung wird sodann mit Essigsäureäthylester extrahiert und die so erhaltene Lösung wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die getrocknete Lösung wird sodann vom Lösungsmittel befreit, wodurch

man das erwünschte Produkt, nämlich 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on in Form eines gelben Feststoffes erhält, der einen Schmelzpunkt von 168 bis 170 °C aufweist.

Beispiel 2

Herstellung von 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-äthylamino-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on und 100 ml Heptan werden in einen Glas-Reaktionsbehälter eingebracht, welcher mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer, einem Dean-Stark-Wasserabscheider und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist. 0,1 Mol Äthylamin werden in den Reaktionsbehälter eingebracht, und die Mischung wird auf Rückflussbedingungen erhitzt, und man entfernt das sich bildende Wasser. Wenn kein weiteres Wasser mehr abgegeben wird, wird die Reaktionsmischung vom Lösungsmittel unter vermindertem Druck befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-äthylamino-1,3-imidazolidin-2-on erhält.

Beispiel 3

Herstellung von 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-acetyloxy-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on, 0,11 Mol Acetylchlorid und 0,11 Mol Pyridin werden in einen Glas-Reaktionsbehälter eingebracht, welcher mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer versehen ist. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten gerührt und man lässt sodann während einer Zeitspanne von etwa 2 Stunden stehen. Anschliessend werden 100 ml Wasser und 30 ml Hexan der Mischung zugesetzt. Die organische Phase wird sodann von der wässrigen Phase abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die getrocknete Lösung wird sodann filtriert und vom Lösungsmittel unter vermindertem Druck befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-acetyloxy-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Präparat 3

Herstellung des 5-Methylbenzothiazol-2-yl-Isocyanatdimerem

Eine gesättigte Lösung von Phosgen in Essigsäureäthylester (200 ml) wird in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 0,1 Mol 2-Amino-5-methylbenzothiazol werden unter Rühren zugeetzt. Nachdem die Zugabe vollständig ist, wird die Reaktionsmischung während einer Zeitspanne von etwa einer Stunde auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach dieser Zeit wird die Mischung gekühlt und die festen Produkte, die sich gebildet haben, werden durch Filtration gewonnen. Der Feststoff wird getrocknet, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich das 5-Methylbenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere erhält.

Präparat 4

Herstellung des Dimethylacetals von 2-[1-Methyl-3-(5-methylbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd

5-Methylbenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere (0,1 Mol), das Dimethylacetal von 2-Methylaminoacetaldehyd (0,2 Mol) und 100 ml Benzol werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während einer Zeitspan-

ne von etwa einer Stunde gerührt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich das Dimethylacetal von 2-[1-Methyl-3-(5-methylbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd als Rückstand erhält.

Beispiel 4

Herstellung von 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on

15 g des Dimethylacetals von 2-[1-Methyl-3-(5-methylbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd, 200 ml Wasser, 200 ml Methanol und 10 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure werden in einen Glas-Reaktionsbehälter eingebracht, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung vom Lösungsmittel unter vermindertem Druck befreit und es bleibt ein Rückstand zurück. Dieser Rückstand wird umkristallisiert, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on erhält.

Beispiel 5

Herstellung von 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-t-butylamino-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on und 100 ml Heptan werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Dean-Stark-Wasserabscheider und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 0,1 Mol t-Butylamin werden in den Reaktionsbehälter eingebracht und die Mischung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt, und man entfernt das bei der Reaktion gebildete Wasser. Nachdem kein Wasser mehr abgetrennt wird, wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-t-butylamino-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Beispiel 6

Herstellung von 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-acryloyloxy-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on, 0,11 Mol Acrylsäurechlorid und 0,11 Mol Pyridin werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten gerührt und sodann lässt man während einer Zeitspanne von etwa 2 Stunden stehen. Anschliessend werden 100 ml Wasser und 30 ml Hexan zu der Lösung zugesetzt. Die organische Phase wird sodann von der wässrigen Phase abgetrennt, und man trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Die getrocknete Lösung wird sodann filtriert und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man die erwünschte Verbindung, nämlich 1-(5-Methylbenzothiazol-2-yl)-3-methyl-5-acryloyloxy-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Präparat 5

Herstellung von 6-Chlorbenzothiazol-2-yl-Isocyanatdimerem

Eine gesättigte Lösung aus Phosgen in 200 ml Essigsäureäthylester wird in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und ei-

nem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 2-Amino-6-chlorbenzothiazol (0,1 Mol) wird unter Rühren zugefügt. Nachdem die Zugabe vollständig ist, wird die Reaktionsmischung auf Rückflusstemperatur während etwa einer Stunde erhitzt. Nachdem diese Zeitspanne abgelaufen ist, wird die Mischung gekühlt und der Feststoff, der sich gebildet hat, wird durch Filtration gewonnen. Der Feststoff wird getrocknet und man erhält als Produkt das 6-Chlorbenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere.

Präparat 6

Herstellung des Dimethylacetals von 2-[1-Allyl-3-(6-chlorbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd

0,1 Mol 6-Chlorbenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere, 0,2 Mol des Dimethylacetals von 2-Allylaminoacetaldehyd und 100 ml Benzol werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgestattet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während einer Zeitspanne von etwa einer Stunde gerührt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und das erwünschte Produkt, nämlich das Dimethylacetal von 2-[1-Allyl-3-(6-chlorbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd wird als Rückstand erhalten.

Beispiel 7

Herstellung von 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on

15 g des Dimethylacetals von 2-[1-Allyl-3-(6-chlorbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd, 200 ml Wasser, 200 ml Methanol und 10 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung vom Lösungsmittel unter vermindertem Druck befreit, und es bleibt ein Rückstand zurück. Dieser Rückstand wird umkristallisiert und man erhält so das erwünschte Produkt, nämlich 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on.

Beispiel 8

Herstellung von 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5-allylamino-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on und 100 ml Heptan werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer, einem Dean-Stark-Wasserabscheider und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. Es werden 0,1 Mol Allylamin in den Reaktionsbehälter eingebracht und die Mischung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt, während man das sich bildende Wasser abscheidet. Nachdem kein Wasser mehr entsteht, wird die Reaktionslösung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5-allylamino-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Beispiel 9

Herstellung von 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5- α -chloracetyloxy-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on, 0,11 Mol α -Chloracetylchlorid und 0,11 Mol Pyridin werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmi-

schung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten gerührt und sodann lässt man während etwa 2 Stunden stehen. Anschliessend werden 100 ml Wasser und 30 ml Hexan der Mischung zugesetzt. Die organische Phase wird sodann von der wässrigen Phase abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die getrocknete Lösung wird filtriert und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(6-Chlorbenzothiazol-2-yl)-3-allyl-5- α -chloracetyloxy-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Präparat 7

Herstellung von 7-Brombenzothiazol-2-yl-Isocyanatdimerem

Eine gesättigte Lösung von Phosgen in 200 ml Essigsäureäthylester wird in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 2-Amino-7-brombenzothiazol (0,1 Mol) wird unter Rühren zugesetzt. Anschliessend wird die Mischung gekühlt, und das feste Produkt das sich bildet, wird durch Filtration gewonnen. Der Feststoff wird sodann getrocknet und man erhält dadurch das erwünschte Produkt, nämlich 7-Brombenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere.

Präparat 8

Herstellung des Dimethylacetals von 2-[1-Propargyl-3-(7-brombenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd

0,1 Mol 7-Brombenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere, 0,2 Mol Dimethylacetal von 2-Propargylaminoacetaldehyd und 100 ml Benzol werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgestattet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während einer Zeitspanne von etwa einer Stunde gerührt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung filtriert, und das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich das Dimethylacetal von 2-[1-Propargyl-3-(7-brombenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd als Rückstand erhält.

Beispiel 10

Herstellung von 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on

15 g des Dimethylacetals von 2-[1-Propargyl-3-(7-brombenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd, 200 ml Wasser, 200 ml Methanol und 10 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure werden in einen Glas-Reaktionsbehälter eingebracht, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler versehen ist. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von 15 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und es bleibt ein Rückstand zurück. Dieser Rückstand wird umkristallisiert, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich das 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on erhält.

Beispiel 11

Herstellung von 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5- β -chloräthylamino-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on und 100 ml Heptan werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer, einem Dean-Stark-Wasserabscheider und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 0,1 Mol β -Chloräthylamin werden in den Reaktionsbehälter eingebracht und die Mischung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt, während man das sich bildende

Wasser im Abscheider sammelt. Nachdem kein Wasser mehr abgeschieden wird, wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5- β -chloräthylamino-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Beispiel 12

Herstellung von 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5-propinoyloxy-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on, 0,11 Mol Propinoylchlorid und 0,11 Mol Pyridin werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten gerührt, und sodann lässt man während 2 Stunden stehen. Anschliessend werden 100 ml Wasser und 30 ml Hexan zu der Mischung zugesetzt. Die organische Phase wird sodann von der wässrigen Phase abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die getrocknete Lösung wird sodann filtriert und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(7-Brombenzothiazol-2-yl)-3-propargyl-5-propinoyloxy-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Präparat 9

Herstellung von 4-Methoxybenzothiazol-2-yl-Isocyanatdimerem

Eine gesättigte Lösung von Phosgen in 200 ml Essigsäureäthylester wird in einen Glas-Reaktionsbehälter eingebracht, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist. 0,1 Mol 2-Amino-4-methoxybenzothiazol werden unter Rühren zugefügt. Nachdem die Zugabe vollständig ist, wird die Reaktionsmischung während einer Zeitspanne von etwa einer Stunde auf Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend wird die Mischung gekühlt und der gebildete Feststoff wird durch Filtration gewonnen. Der Feststoff wird getrocknet, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 4-Methoxybenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere erhält.

Präparat 10

Herstellung des Dimethylacetals von 2-[1-Äthyl-3-(4-methoxybenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd

0,1 Mol 4-Methoxybenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere, 0,2 Mol Dimethylacetal von 2-Äthylaminoacetaldehyd und 100 ml Benzol werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während einer Zeitspanne von etwa einer Stunde gerührt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich das Dimethylacetal des 2-[1-Äthyl-3-(4-methoxybenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehydes als Rückstand erhält.

Beispiel 13

Herstellung von 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on

15 g des Dimethylacetals von 2-[1-Äthyl-3-(4-methoxybenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd, 200 ml Wasser, 200 ml Methanol und 10 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend

wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck von den Lösungsmitteln befreit und es bleibt ein Rückstand zurück. Dieser Rückstand wird umkristallisiert und man erhält das erwünschte Produkt, nämlich 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on.

Beispiel 14

Herstellung von 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5-β-hydroxyäthylamino-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on und 100 ml Heptan werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer, einem Dean-Stark-Wasserabscheider und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 0,1 Mol β-Hydroxyäthylamin werden in den Reaktionsbehälter eingetragen und die Mischung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt, während man das sich bildende Wasser abscheidet. Wenn kein Wasser mehr abgeschieden wird, wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck von Lösungsmitteln befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5-β-hydroxyäthylamino-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Beispiel 15

Herstellung von 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5-α-methoxyacetyloxy-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on, 0,11 Mol α-Methoxyacetylchlorid und 0,11 Mol Pyridin werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten gerührt, sodann lässt man während etwa 2 Stunden stehen. Anschliessend werden 100 ml Wasser und 30 ml Hexan der Mischung zugesetzt. Die organische Phase wird sodann von der wässrigen Phase abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die getrocknete Lösung wird sodann filtriert und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(4-Methoxybenzothiazol-2-yl)-3-äthyl-5-α-methoxyacetyloxy-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Präparat 11

Herstellung von 5-Fluorbenzothiazol-2-yl-Isocyanatdimerem

Eine gesättigte Lösung von Phosgen in 200 ml Essigsäureäthylester wird in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, mit einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 0,1 Mol 2-Amino-5-fluorbenzothiazol werden unter Rühren zugefügt. Nachdem die Zugabe vollständig ist, wird die Reaktionsmischung auf Rückflusstemperatur während einer Stunde erhitzt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung gekühlt und der gebildete Feststoff wird durch Filtration entfernt. Der Feststoff wird sodann getrocknet, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 5-Fluorbenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere erhält.

Präparat 12

Herstellung des Dimethylacetals von 2-[1-Chlormethyl-3-(5-fluorbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd

0,1 Mol 5-Fluorbenzothiazol-2-yl Isocyanatdimeres, 0,2 Mol Dimethylacetal des 2-Chlormethylaminoacetaldehydes und 100 ml Benzol werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung

wird bei Zimmertemperatur während einer Zeitspanne von etwa einer Stunde gerührt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich das Dimethylacetal des 2-[1-Chlormethyl-3-(5-fluorbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehydes als Rückstand erhält.

Beispiel 16

Herstellung von 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on

Das Dimethylacetal von 2-[1-Chlormethyl-3-(5-fluorbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd (15 g), 200 ml Wasser, 200 ml Methanol und 10 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, mit einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und es bleibt ein Rückstand zurück. Dieser Rückstand wird umkristallisiert, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on erhält.

Beispiel 17

Herstellung von 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-methoxymethylamino-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on und 100 ml Heptan werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, mit einem Thermometer, einem Dean Stark-Wasserabscheider und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 0,1 Mol Methoxymethylamin werden in den Reaktionsbehälter eingetragen und die Mischung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt, während man das Wasser, das sich bildet, abscheidet. Nachdem kein Wasser mehr abgegeben wird, wird die Reaktionsmischung vom Lösungsmittel unter vermindertem Druck befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-methoxymethylamino-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Beispiel 18

Herstellung von 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-cyclopropylcarbonyloxy-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on, 0,11 Mol Cyclopropylcarbonylsäurechlorid und 0,11 Mol Pyridin werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, und einem Thermometer versehen ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten gerührt und sodann lässt man während etwa 2 Stunden stehen. Anschliessend werden 100 ml Wasser und 30 ml Hexan der Mischung zugesetzt. Die organische Phase wird sodann von der wässrigen Phase abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die getrocknete Lösung wird sodann filtriert und vom Lösungsmittel unter vermindertem Druck befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(5-Fluorbenzothiazol-2-yl)-3-chlormethyl-5-cyclopropylcarbonyloxy-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Präparat 13

Herstellung von 5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl Isocyanatdimerem

Eine gesättigte Lösung von Phosgen in 200 ml Essigsäureäthylester wird in einen Glas-Reaktionsbehälter, der

mit einem mechanischen Rührwerk, mit einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. Es werden 0,1 Mol 2-Amino-5-trifluormethylbenzothiazol unter Rühren zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionsmischung während einer Stunde auf Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend wird die Mischung gekühlt und der gebildete Feststoff wird durch Filtration gewonnen. Der Feststoff wird sodann getrocknet, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere erhält.

Präparat 14

Herstellung des Dimethylacetals von 2-[1-β-Bromäthyl-3-(5-trifluormethylbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd
0,1 Mol 5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl Isocyanatdimere, 0,2 Mol Dimethylacetal von 2-β-Bromäthylaminoacetaldehyd und 100 ml Benzol werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während einer Zeitspanne von etwa einer Stunde gerührt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich das Dimethylacetal von 2-[1-β-Bromäthyl-3-(5-trifluormethylbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd als Rückstand erhält.

Beispiel 19

Herstellung von 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3-β-bromäthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on
15 g Dimethylacetal von 2-[1-β-Bromäthyl-3-(5-trifluormethylbenzothiazol-2-yl)ureid]acetaldehyd, 200 ml Wasser, 200 ml Methanol und 10 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird während etwa 15 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt. Anschliessend wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck von dem Lösungsmittel befreit, wobei ein Rückstand zurückbleibt. Dieser Rückstand wird umkristallisiert, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3-β-bromäthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on erhält.

Beispiel 20

Herstellung von 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3-β-bromäthyl-5-cyclopropylamino-1,3-imidazolidin-2-on
0,1 Mol 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3-β-bromäthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on und 100 ml Heptan werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Dean-Stark-Wasserabscheider sowie einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. Es werden 0,1 Mol Cyclopropylamin in den Reaktionsbehälter eingebracht und die Mischung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt, während man das sich bildende Wasser abscheidet. Nachdem kein Wasser mehr entwickelt wird, wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3-β-bromäthyl-5-cyclopropylamino-1,3-imidazolidin-2-on erhält.

Beispiel 21

Herstellung von 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3-β-bromäthyl-5-benzoyloxy-1,3-imidazolidin-2-on
0,1 Mol 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3-β-bromäthyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on, 0,11 Mol Benzoylchlorid und 0,11 Mol Pyridin werden in einen Glas-Reaktions-

behälter, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Thermometer ausgerüstet ist, eingebracht. Die Reaktionsmischung wird während einer Zeitspanne von etwa 15 Minuten gerührt, und sodann lässt man während etwa 2 Stunden stehen. Anschliessend werden 100 ml Wasser und 30 ml Hexan der Mischung zugesetzt. Die organische Phase wird sodann von der wässrigen Phase abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Die getrocknete Lösung wird sodann filtriert und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-(5-Trifluormethylbenzothiazol-2-yl)-3-β-bromäthyl-5-benzoyloxy-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Beispiel 22

Herstellung von 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-anilin-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on und 100 ml Heptan werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, welcher mit einem mechanischen Rührwerk, einem Thermometer und einem Dean-Stark-Wasserabscheider sowie einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. 0,1 Mol Anilin werden in den Reaktionsbehälter eingetragen und die Mischung wird unter Rückfluss erhitzt während man das sich bildende Wasser abscheidet. Nachdem kein Wasser mehr abgegeben wird, wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-anilin-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Beispiel 23

Herstellung von 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-dimethylamin-1,3-imidazolidin-2-on

0,1 Mol 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-hydroxy-1,3-imidazolidin-2-on und 100 ml Heptan werden in einen Glas-Reaktionsbehälter, der mit einem mechanischen Rührwerk, mit einem Thermometer, mit einem Dean-Stark-Wasserabscheider und einem Rückflusskühler ausgerüstet ist, eingebracht. Es werden 0,1 Mol Dimethylamin in den Reaktionsbehälter eingetragen und die Mischung wird auf Rückflusstemperatur erhitzt, während man das sich bildende Wasser abscheidet. Nachdem kein Wasser mehr abgegeben wird, wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit, wodurch man das erwünschte Produkt, nämlich 1-Benzothiazol-2-yl-3-methyl-5-dimethylamino-1,3-imidazolidin-2-on als Rückstand erhält.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere wertvoll für die Bekämpfung von Unkraut, weil sie gegenüber vielen Arten und Gruppen von Unkraut toxisch wirken und im wesentlichen nichttoxisch gegenüber Nutzpflanzen sind. Die genau benötigte Menge der Verbindung hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, einschliesslich der Widerstandsfähigkeit der jeweiligen Unkrautart, dem Wetter, der Art des Untergrundes bzw. des Bodens, der Anwendungs- bzw. Applikationsform, der Art der Nutzpflanzen auf der gleichen Fläche und ähnlichem. Dementsprechend kann eine Anwendung von nur bis zu etwa 7–14 mg der aktiven Verbindung pro Quadratmeter ausreichend sein, um eine gute Bekämpfung eines leichten Unkrautbefalles der unter schlechten Wachstumsbedingungen geschieht, während die Anwendung von 1 g oder mehr der aktiven Verbindung pro Quadratmeter notwendig sein kann, um eine gute Bekämpfung eines heftigen Unkrautbefalles mit winterharten bzw. mehrjährigen Unkrauten, die unter günstigen Bedingungen wachsen, zu erreichen.

Die herbizide Toxizität der neuen Verbindungen kann nach den folgenden, nach dem Stand der Technik gut be-

kannten, Testverfahren bestimmt werden, indem man Anwendungstests vor und nach Befall ausführt.

Die herbizide Aktivität der genannten neuen Verbindungen kann gezeigt werden, indem man Versuche ausführt, die eine vorsorgliche Bekämpfung einer Vielzahl von Unkräutern betreffen. In diesen Experimenten werden kleine Kunststoff-Treibhaustöpfe, die mit trockener Erde gefüllt sind, mit verschiedenen Unkrautsamen angesät. 24 Stunden oder weniger nach Ansäung werden die Töpfe mit Wasser begossen, bis die Erde nass ist und die Testverbindung, die in Form einer wässrigen Emulsion einer Acetonlösung, die Emulgatoren enthält, vorliegt, wird in der erwünschten Konzentration auf die Oberfläche der Erde gesprüht.

Nach dem Besprühen werden die Erdbehälter in das Treibhaus gebracht und es wird gegebenenfalls zusätzlich gewärmt, je nachdem ob dies notwendig ist, und es wird täglich oder wenn nötig häufiger begossen. Die Pflanzen werden unter diesen Bedingungen während einer Zeitspanne von etwa 15 bis 21 Tagen gehalten, und während dieser Zeit wird der Zustand der Pflanzen und der Grad ihrer Schädigung in einer 10stufigen Skala festgehalten, die folgende Bewertungen aufweist:

- 0 = keine Schädigung
- 1 und 2 = leichte Schädigung
- 3 und 4 = mittlere Schädigung
- 5 und 6 = mittelschwere Schädigung
- 7, 8 und 9 = starke Schädigung
- und 10 = Absterben der Pflanzen

Die herbizide Aktivität der neuen Verbindungen kann ebenso gezeigt werden, indem man Experimente ausführt um die Bekämpfung einer Vielzahl von Unkraut nach Befall zu testen. In diesen Experimenten werden die zu testenden Verbindungen in Form wässriger Emulsionen formuliert und in der erwünschten Dosierung auf die Blätter der Unkraute gesprüht, welche eine vorbestimmte Grösse erreicht haben. Nach Besprühen der Pflanzen werden diese in ein Treibhaus gebracht und täglich oder häufiger gegossen. Es wird dabei auf die Blätter der behandelten Pflanzen kein Wasser aufgebracht. Die Schwere der Schädigung wird 10 bis 15 Tage nach der Behandlung beurteilt, und zwar nach der gleichen 10stufigen Skala, die oben definiert wurde.

Tabelle I

Beurteilung der Schädigungsintensität, die durch das Produkt aus Beispiel 1 hervorgerufen wird:

Unkrautart	Anwendungsmenge in g/m ² (lbs/acre)				
	0,448 (4)	0,112 (1)	0,056 (0,5)	0,028 (0,25)	0,014 (0,125)
Cyperus	0	0	0	—	—
Wildhafer	10	7	7,5*	0	0
Stechapfel					
(Datura stramonium)	3	0	7*	5	10
Cissampelos pareira	10	10	10*	10	0
Chenopodium	10	9	9,5	10	8
Wilder Senf	10	10	10*	10	10
Gelber Fuchsschwanz (Setaria lutescens)	3	2	5*	7	7

Tabelle I (Fortsetzung)

Unkrautart	Anwendungsmenge in g/m ² (lbs/acre)				
	0,448 (4)	0,112 (1)	0,056 (0,5)	0,028 (0,25)	0,014 (0,125)
Echinochloa crus-galli P. Beauv	9	9	7*	3	0
Digitaria	6	4	2,5	0	0
Weizenähnliches Gras der Gruppe bromos	10	10	10*	4	0
Ipomea purpurea	10	7	4,5*	0	0
Fluminea festucacea Winde	—	—	7	5	0
Convolvulus sepium	—	—	3	0	0
Sorghum halepense	—	—	4	0	0
Quecke (Quackgrass)	—	—	10	10	5

* Die Werte sind Mittelwerte aus zwei Parallelversuchen.

Die herbizide Aktivität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen wird ebenso durch Experimente gezeigt, welche bezüglich der Bekämpfung einer Vielzahl von Unkrautsorten nach Befall ausgeführt wurden. In diesen Experimenten wurde das Produkt aus Beispiel 1 in einer wässrigen Emulsion formuliert und in der angegebenen Dosierung auf die Blätter der Unkraute gesprüht, die eine vorgeschriebene Grösse erreicht hatten. Nach dem Besprühen wurden die Pflanzen in ein Treibhaus gebracht und täglich oder häufiger begossen. Es wurde kein Wasser auf die Blätter der behandelten Pflanzen angewandt. Der Grad der Schädigung wurde 14 Tage nach der Behandlung bestimmt und zwar aufgrund der weiter oben beschriebenen 10stufigen Skala. Die Wirksamkeit dieser Verbindung wird durch die Daten in der Tabelle II bestätigt.

Tabelle II

Schädigungsintensität des Produktes aus Beispiel 1 gegenüber verschiedenen Unkrautarten:

Unkrautart	Anwendungsmenge in g/m ² (lbs/acre)		
	0,448 (4)	0,112 (1)	0,056 (0,5)
Gelber Fuchsschwanz	10	10	10
Wilder Senf	10	10	10
Sorghum halepense	8	5	4
Chenopodium	10	10	10
Ipomea purpurea	10	10	10
Crabgrass	10	10	5
Wildhafer	10	10	10
Winde (Convolvulus sepium)	10	8	8
Stechapfel	10	10	10
Echinochloa crus-galli; P. Beauv.	10	10	10
Cyperus	5	2	0