

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 753429 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **753429**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)

C07D 417/04

C07D 273/70

C07D 285/12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **05.12.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.12.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.06.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Velsicol Chemical Corporation, 341 East Ohio Street Chicago, Ill., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Krenzer, John, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

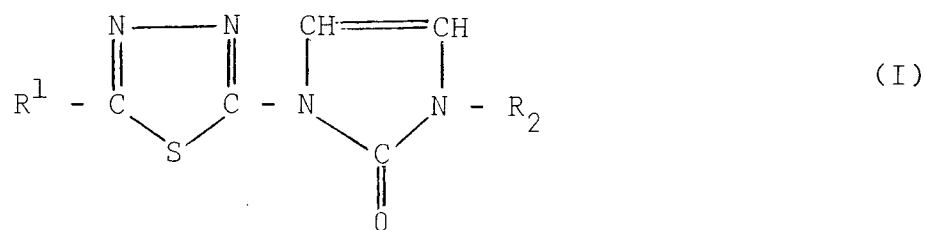
Uusia tiadiatsolyyli-imidatsoliineja ja kasvinviljelymenetelmä

Nya tiadiazolyylimidazoliner och växtodlingsförfarande

Velsicol Chemical Corporation, 341 East Ohio Street, Chicago,
Illinois 60611, Yhdysvallat.

Uusia tiadiatsolyyli-imidatsoliineja ja kasvinviljelymenetelmä
- Nya tiadiazolyylimidazoliner och växtodlingsförfarande

Tämä keksintö koskee uusia ainesosia ja täsmällisemmin
sanoen se koskee uusia yhdisteitä, jotka vastaavat kaavaa



jossa R^1 on valittu ryhmästä, jonka muodostavat alkyyli, alkenyyli, kloorialkyyli, trifluorimetyyli, alkoksi, alkyylitio, alkyylisulfonyyli, alkyylisulfinyyli ja sykloalkyyli, joissa on 3-7 hiiliatomia ja valinnaisesti 1-2 substituenttia, jotka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat alkyyli, alkoksi ja halogeeni; ja R^2 on alkyyli.

Tämän keksinnön yhdisteille on ominaista, että ne lisäävät kasvisravinteen määrää varastoivissa kasvinosissa kun varastoivia kasvinosia omaavia kasveja käsitellään niillä.

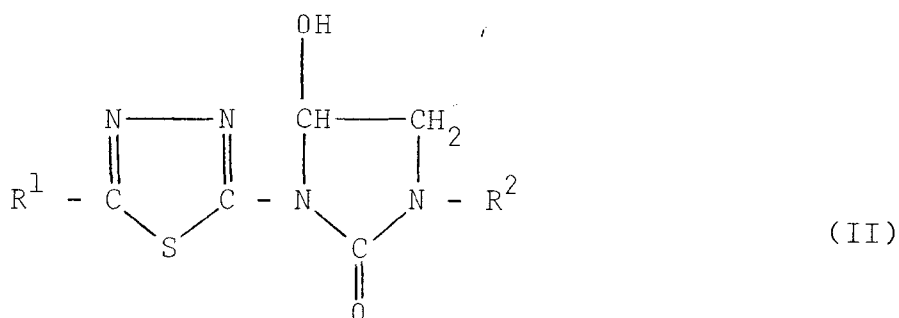
Tämän keksinnön ensisijaisessa kohteessa R_1 on valittu ryhmästä, jonka muodostavat pienalkyyli, pienalkenyyli, pieni kloorialkyyli, trifluorimetyyli, pienalkoksi, pienalkyyli, pienalkyyli-sulfonyyli, pienalkyyli-sulfinyyli ja sykloalkyyli, joissa on 3-7 hiiliatomia ja valinnaisesti 1-2 substituenttia, jotka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat pienalkyyli, pienalkoksi, kloori, bromi ja fluori; ja R^2 on pienalkyyli.

Tässä käytettynä termi pieni tarkoittaa suora- tai sivuketjuista hiiliketjua, jossa on enintään kuusi hiiliatomia.

Pyrittäessä lisäämään viljelykasvien satoa on tutkittu erilaisten kemikaalien soveltuvuutta kasvien kasvua kiihdyttäväksi ja edistäväksi aineiksi. Näillä tutkimuksilla on ollut vaihtelevaa menestystä, mutta ne eivät ole johtaneet seoksien luomiseen, joilla olisi kaupallista merkitystä. Useissa tapauksissa sellaisista seoksista saadun hyödy on mitätöinyt kasvin vaurioituminen, kuten esim. turmeltuminen.

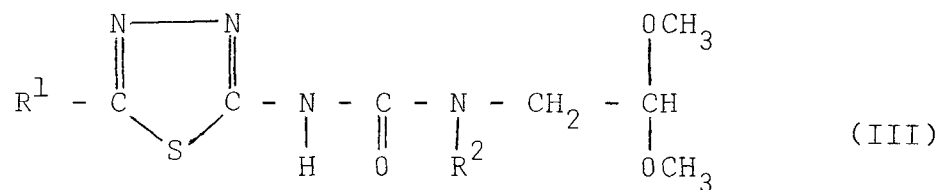
Nyt on keksitty, että edellä selostetuilla tämän keksinnön yhdisteillä on kyky lisätä kasvisravinteen määrää kasvin varastoivissa osissa siten, että ne eivät ole oleellisen myrkyllisiä kasveille. Täsmällisemmin sanoen tämän keksinnön lisäkohteena on menetelmä kasvisravinteen määrään lisäämiseksi kasvien varastoivissa osissa, johon menetelmään sisältyy varastoivia osia omaavien kasvien käsittely käyttämällä eekkeriä kohden noin 0,05 paunaa - noin 4,0 paunaa kaavan I yhteydessä selostettua yhdistettä.

Tämän keksinnön yhdisteitä voidaan valmistaa lohkaisemalla vettä yhdisteestä, jonka kaava on



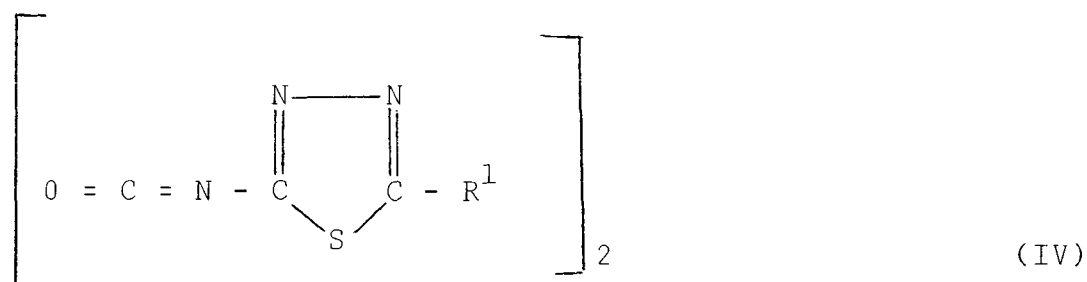
jossa R^1 ja R^2 ovat edellä määritellyjä. Tämä veden lohkaistu voidaan toteuttaa antamalla kaavaa II vastaavan yhdisteen reagoida suunnilleen vastaavan moolimäärän tai hieman tätä suuremman moolimäärän kanssa tionyylikloridia. Tämä reaktio voidaan suorittaa lisäämällä tionyylikloridia liuokseen, jossa on kaavaa II vastaavaa yhdistettä neutraalissa orgaanisessa liuottimessa kuten metyleenikloridissa ja lämpötilan ollessa välillä noin 0°C - noin 20°C . Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen voidaan antaa olla paikoillaan huoneen lämpötilassa noin 1 - noin 24 tuntia jotta voitaisiin varmistua siitä, että reaktio on tapahtunut täydellisesti. Tämän ajan kuluttua liuotin voidaan poistaa reaktioseoksesta vakuuimissa, jolloin haluttu tuote saadaan talteen jäännöksenä. Tätä tuotetta voidaan käyttää sellaiseenaan tai sitä voidaan puhdistaa edelleen tavallisien menetelmin kuten esim. kiteyttämällä uudelleen jne.

Kaavaa II vastaavia yhdisteitä voidaan valmistaa helposti lämmittämällä yhdistettä, jonka kaava on

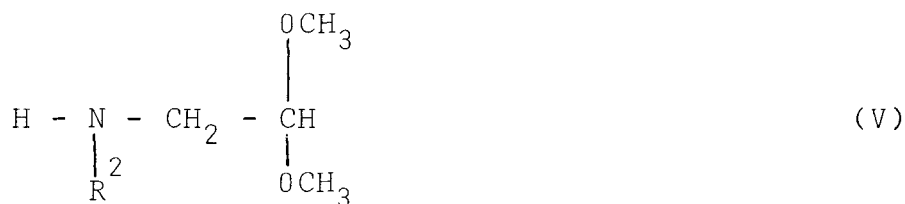


jossa R^1 ja R^2 ovat edellä selostettuja, laimeassa vesipitoisessa happamassa reaktioväliaineessa noin 10 - noin 60 minuuttia. Käytettävät lämpötilat voivat olla noin 70°C :n ja reaktioseoksen kiehumislämpötilan välillä. Reaktioväliaineena voi olla laimea epäorgaanisen hapon kuten suolahapon vesiliuos, joka on väkevyydeltään noin 0,5-5 %:sta. Reaktiion päätyttyä haluttu tuote voidaan ottaa talteen sakkana jäädyttämällä reaktioseos. Tätä tuotetta voidaan käyttää sellaiseenaan tai sitä voidaan puhdistaa edelleen tavanomaisin keinoin kuten kiteyttämällä uudelleen jne.

Kaavaa III vastaavia yhdisteitä voidaan valmistaa antamalla moolin isosyanaatti-dimeeriä, jonka kaava on



jossa R^1 on edellä selostettu, reagoida noin kahden moolin kanssa dimetyyliasettaalia, jonka kaava on



jossa R^2 on edellä selostettu. Tämä reaktio voidaan suorittaa lämmittämällä isosyanaatti-dimeerin ja asetaalin seosta neutraalissa orgaanisessa reaktioväliaineessa kuten bentseenissä reaktioseoksen kiehumislämpötilassa. Kiehuttamista voidaan jatkaa noin 2 - noin 30 minuuttia jotta voitaisiin varmistua siitä että reaktio on tapahtunut loppuun. Tämän ajan kuluttua haluttu tuote voidaan ottaa talteen haihduttamalla reaktioväliaine pois ja sitä voidaan käyttää sellaisenaan tai sitä voidaan puhdistaa edelleen alan tavallisin menetelmin.

Kaavaa IV vastaavaa isosyanaatti-dimeeriä voidaan valmistaa antamalla tiadiatsolin, jonka kaava on



jossa R^1 on edellä selostettu, reagoida fosgeenin kanssa. Tämä reaktio voidaan suorittaa lisäämällä sopivaan orgaaniseen liuottimeen kuten etyyliasetaattiin lietetty tai liuotettu tiadiatsoli kyllästettyyn fosgeeniliuokseen, jossa fosgeeni on orgaanisessa liuottimesa kuten etyyliasetaatissa. Saatua seosta voidaan sekoittaa huoneen lämpötilassa noin 4 - noin 24 tuntia. Reaktioseos voidaan sen jäl-

keen huuhdella typpikaasulla reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi. Haluttu tuote voidaan sen jälkeen ottaa talteen suodattamalla, mikäli on muodostunut sakkaa, tai haihduttamalla käytetty orgaaninen liuos pois, mikäli tuote liukenee siihen. Tätä tuotetta voidaan käyttää sellaisenaan tai sitä voidaan puhdistaa edelleen, mikäli niin halutaan.

Esimerkkejä kaavaa VI vastaavista tiadiatsoleista, joita voidaan käyttää tämän keksinnön yhdisteiden valmistamiseen ovat

5-metyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-etyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-propyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-allyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-pent-3-enyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-kloorimetyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5- β -kloorietyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5- γ -klooripropyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-trikloorimetyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-metoksi-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-etoksi-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-propoksi-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-butylioksi-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-heksyylioksi-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-metyylitio-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-etyylitio-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-propyylitio-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-butyylitio-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-metyylisulfonyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-etyylisulfonyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-butyylisulfonyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-metyylisulfinyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-etyylisulfinyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-propyylisulfinyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-t-butyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-trifluorimetyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-syklopropyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-syklobutyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-syklopentyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,

5-sykloheksyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-sykloheptyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(2-metyylisyklopropyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(3-etyylisyklopentyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(4-propyyლისykloheksyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(1-metyylisykloheksyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(4-kloorisykloheksyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(4-bromisykloheksyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(4-fluorisykloheksyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(3-metoksisykloheksyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(3-heksyyლისyklopentyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(4-heksyylioksisykloheksyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli,
 5-(4-jodisykloheksyyli)-2-amino-1,3,4-tiadiatsoli
 ja näiden kaltaiset yhdisteet.

Tapaa, jolla tämän keksinnön yhdisteitä valmistetaan, on selostettu yksityiskohtaisemmin seuraavissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeerin valmistus

Fosgeenin kyllästettyä etyyliasetaattiliuosta (100 ml) pantiin lasiseen reaktioastiaan, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella. Reaktioastiaan lisättiin lietettä, jossa oli 5-trifluorimetyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsolia (45 g) etyyliasetaatissa (300 ml) ja saatua seosta sekoitettiin 16 tunnin ajan, minkä tuloksena muodostui sakkaa. Sen jälkeen reaktioseos huuhdeltiin typpikaasulla reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi. Huuhdeltu seos suodatettiin, jolloin saatiin talteen 48 g valkeata, kiinteätä ainetta. Tämä kiinteä aine kiteytettiin uudelleen dimetyyliformamidista, jolloin saatiin haluttuna tuotteena 5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsoli-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä.

Esimerkki 2

2-(1-metyyli-3-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-ureido)asetaldehydi-dimetyyliasetaalien valmistus

5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeerin (9,5 g), 2-metyyliaminoasetaldehydi-dimetyyliasetaalina (5,8 g) ja bentseenin (60 ml) seos pannaan lasiseen reaktioastiaan,

joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehuttaen noin 15 minuutin ajan. Tämän ajan kuluttua bentseeni haihdutetaan pois seoksesta vakuuissa, jolloin saadaan jäännöksenä kiinteätä tuotetta. Tämä tuote kiteytetään uudelleen heptaanista, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 2-(1-metyyli-3-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)-asetaldehydi-dimetyyliasetaalina, jonka sulamispiste on 101-102°C.

Esimerkki 3

1-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onin valmistus

2-(1-metyyli-3-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-ureido)-asetaldehydi-dimetyyliasetaalina (15 g), vettä (400 ml) ja suolahappoa (4 ml) pantiin lasiseen reaktioastiaan, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta kiehutettiin noin 15 minuutin ajan. Sen jälkeen reaktioseos suodatettiin kuumana ja suodos jäähdytettiin, jolloin muodostui sakkaa. Sakka otettiin talteen suodattamalla, kuivatettiin ja kiteytettiin uudelleen etyyliasetatti-heksaaniseoksesta, jolloin saatiin haluttuna tuotteena 1-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia, jonka sulamispiste oli 136-138°C.

Esimerkki 4

1-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-onin valmistus

Liuos, jossa oli 1-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia (7 g) metyleenikloridissa (50 ml) pantiin lasiseen reaktioastiaan, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella ja lämpömittarilla. Liuos jäähdytettiin noin 10°C:n lämpötilaan ja sekoittaen lisättiin tionyylikloridia (3 ml). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annettiin olla paikallaan huoneen lämpötilassa yön ajan. Tämän ajan kuluttua metyleenikloridi poistettiin reaktioseoksesta tislaamalla vakuuissa, jolloin jällelle jäi kiinteä jäännös. Jäännöskiteytettiin uudelleen heptaanista, jolloin saatiin haluttuna tuotteena 1-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-onia, jonka sulamispiste oli 135-137°C.

Esimerkki 55-t-butyylim-1,3,4-tiadiatsol-2-ylim-isosyanaatti-dimeerin valmistus

Kyllästettyä fosgeenin etylimasetaattiliuosta (100 ml) pantiin lasiseen reaktioastiaan, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella. Reaktioastiaan lisättiin lietettä, jossa oli 5-5-butyylim-2-amino-1,3,4-tiadiatsolia (10 g) etylimasetaatissa (300 ml) ja saatua seosta sekoitettiin noin 16 tunnin ajan, jolloin muodostui sakkaa. Sen jälkeen reaktioseos huuhdeltiin typpikaasulla reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi. Sen jälkeen huuhdottu seos suodatettiin, jolloin saatiin talteen haluttuna tuotteena 5-t-butyylim-1,3,4-tiadiatsol-2-ylim-isosyanaatti-dimeeriä kiinteänä aineena, jonka sulamispiste oli 261-263°C.

Esimerkki 62-(1-metyylim-3-(5-t-butyylim-1,3,4-tiadiatsol-2-ylim)ureido)-asetaldehydi-dimetyylimasetaalin valmistus

Seos, jossa oli 5-t-butyylim-1,3,4-tiadiatsol-2-ylim-isosyanaatti-dimeeriä (6 g), 2-metyylim-amino-asetaldehydi-dimetyylimasetaalialia (3,9 g) ja bentseeniä (50 ml) pantiin lasiseen reaktiopulloon, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta kiehutettiin sekoittaen noin 5 minuutin ajan. Tämän ajan kuluttua bentseeni poistettiin reaktioseoksesta, jolloin saatiin öljyä, joka muuttui kiinteäksi seistessään. Saatua kiinteä aine kiteytettiin sitten uudelleen pentaanista, jolloin saatiin haluttuna tuotteena 2-(1-metyylim-3-(5-t-butyylim-1,3,4-tiadiatsol-2-ylim)ureido)-asetaldehydi-dimetyylimasetaalialia, jonka sulamispiste oli 80-82°C.

Esimerkki 71-(5-t-butyylim-1,3,4-tiadiatsol-2-ylim)-3-metyylim-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onin valmistus

2-(1-metyylim-3-(5-t-butyylim-1,3,4-tiadiatsol-2-ylim)ureido)-asetaldehydi-dimetyylimasetaalialia (16 g), väkevää suolahappoa (10 ml) ja vettä (500 ml) pantiin lasiseen reaktioastiaan, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitettiin kiehattaen noin 15 minuutin ajan. Reaktioseos suodatettiin kuumana ja sen jälkeen suodot jäähdytet-

tiin, minkä tuloksena muodostui sakkaa. Sakka otettiin talteen suodattamalla, kuivattiin ja kiteytettiin uudelleen bentseeni/heksaani-seoksesta, jolloin saatiin haluttuna tuotteena 1-(5-t-butylyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia, jonka sulamispiste oli 133-134°C.

Esimerkki 8

1-(5-t-butylyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-onin valmistus

Liuos, jossa oli 1-(5-t-butylyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia (7 g) metyleenikloridissa (50 ml) pantiin lasiseen reaktioastiaan, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella ja lämpömittarilla. Liuos jäähdytettiin noin 10°C:n lämpötilaan ja sekoittaen lisättiin tionyylikloridia (3 ml). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annettiin olla paikoillaan huoneen lämpötilassa yön ajan. Tämän ajan kuluttua metyleenikloridi poistettiin reaktioseoksesta tislamalla vakuumissa, jolloin jälelle jäi kiinteä jäännös. Jäännös kiteytettiin sitten uudelleen heksaanista, jolloin saatiin haluttuna tuotteena 1-(5-t-butylyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-onia, jonka sulamispiste oli 114-116°C.

Esimerkki 9

5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeerin valmistus

Kyllästetty fosgeenin etyyliasetaattiliuos (100 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella. Reaktioastiaan lisätään liete, jossa on 5-metyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsolia (40 g) etyyliasetaatissa (300 ml) ja saatua seosta sekoitetaan noin 16 tunnin ajan, minkä tuloksena muodostuu sakkaa. Sen jälkeen reaktioseos huuhdellaan typpikaasulla reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi. Sen jälkeen huuhdeltu seos suodatetaan jotta sakka saataisiin talteen. Sen jälkeen saostuma kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä.

Esimerkki 10

2-(1-metyyli-3-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)-asetaldehydidimetyyliasetaalien valmistus

Seos, jossa on 5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä (0,05 moolia), (2-metyyliaminoasetaldehydi-dimetyyliasetaa-

lia (0,1 moolia) ja bentseeniä (60 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehua noin 15 minuutin ajan. Tämän ajan kuluttua bentseeni poistetaan seoksesta vakuuissa, jolloin jäännökseksi jää kiinteätä tuotetta. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 2-(1-metyyli-3-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)asetaldehydi-dimetyyliasetaalina.

Esimerkki 11

1-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-1-onin valmistus

2-(1-metyyli-3-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)asetaldehydi-dimetyyliasetaalina (15 g), vettä (400 ml) ja suolahappoa (4 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehua noin 15 minuutin ajan. Sen jälkeen reaktioseos suodatetaan kuumana ja suodos jäähdytetään, jolloin muodostuu sakkaa. Sakka otetaan talteen suodattamalla, kuivataan ja kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia.

Esimerkki 12

1-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolidin-2-onin valmistus

Liuos, jossa on 1-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia (7 g) metyleenikloridissa (50 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja lämpömittarilla. Liuos jäähdytetään noin 10°C:seen ja sekoittaen lisätään tionyylikloridia (3 ml). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annetaan olla huoneen lämpötilassa yön ajan. Tämän ajan kuluttua metyleenikloridi poistetaan reaktioseoksesta tislamalla vakuuissa, jolloin jällelle jää kiinteä jäännös. Jäännös kiteytetään sen jälkeen uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolidin-2-onia.

Esimerkki 135-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeerin valmistus

Fosgeenin kyllästettyä etyyliasetaattiliuosta (100 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella. Reaktioastiaan lisätään liete, jossa on 5-metoksi-2-amino-1,3,4-tiadiatsolia (40 g) etyyliasetaatissa (300 ml) ja saatua seosta sekoitetaan noin 16 tunnin ajan, jolloin muodostuu sakkaa. Sen jälkeen reaktioseos huuhdotaan typpikaasulla reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi. Sen jälkeen huuhdottu seos suodatetaan sakan talteenottamiseksi. Sitten sakka kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä.

Esimerkki 142-(1-etyyli-3-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)-asetaldehydidimetyyliasetaalin valmistus

Seos, jossa on 5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä (0,05 moolia), 2-etyyliamino-asetaldehydi-dimetyyliasetaalialia (0,1 moolia) ja bentseeniä (60 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehuaen noin 15 minuutin ajan. Tämän ajan kuluttua bentseeni poistetaan seoksesta vakuuissa, jolloin jäännöksenä saadaan kiinteätä tuotetta. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 2-(1-etyyli-3-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)-asetaldehydi-dimetyyliasetaalialia.

Esimerkki 151-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-etyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onin valmistus

2-(1-etyyli-3-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)-asetaldehydidimetyyliasetaalialia (15 g), vettä (400 ml) ja suolahappoa (4 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehuaen noin 15 minuutin ajan. Sen jälkeen reaktioseos suodatetaan kuumana ja suodos jäähdytetään tuotteen saostamiseksi. Sakka otetaan talteen suodattamalla, kuivataan

ja kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-etyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia.

Esimerkki 16

1-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-etyyli-1,3-imidatsolin-2-onin valmistus

Liuos, jossa on 1-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-etyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia (7 g) metyleenikloridissa (50 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja lämpömittarilla. Liuos jäädytetään noin 10°C:seen ja sekoittaen lisätään tionyylikloridia (3 ml). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annetaan olla huoneen lämpötilassa yön ajan. Tämän ajan kuluttua metyleenikloridi poistetaan reaktioseoksesta tislamalla vakuumissa, jolloin jälle jää kiinteätä jäännöstä. Sitten jäännös kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-etyyli-1,3-imidatsolin-2-onia.

Esimerkki 17

5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeerin valmistus

Fosgeenin kyllästettyä etyyliasetaattiliuosta (100 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella. Reaktioastiaan lisätään liete, jossa on 5-metyylitio-2-amino-1,3,4-tiadiatsolia (45 g) etyyliasetaatissa (300 ml) ja saatua seosta sekoitetaan noin 16 tunnin ajan, jolloin muodostuu sakkaa. Sen jälkeen reaktioseos huuhdellaan reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi typipikaasulla. Sen jälkeen huuhdeltu seos suodatetaan sakan ottamiseksi talteen. Sitten sakka kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä.

Esimerkki 18

2-[1-propyyli-3-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-ureido]-asetaldehydi-dimetyylisasetaalin valmistus

Seos, jossa on 5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä (0,05 moolia), 2-propyyliaminoasetaldehydi-dimetyylisasetaalia (0,1 moolia) ja bentseeniä (60 ml) pannaan lasiseen

reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehua noin 15 minuutin ajan. Tämän ajan kuluttua bentseeni poistetaan seoksesta vakuuissa, jolloin jäännöksenä saadaan kiinteätä tuotetta. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 2-(1-propyyli-3-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-ureido)asetaldehydi-dimetyyliasetaalina.

Esimerkki 19

1-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-propyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onin valmistus

2-(1-propyyli-3-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)asetaldehydi-dimetyyliasetaalina (15 g), vettä (400 ml) ja suolahappoa (4 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehua noin 15 minuutin ajan. Sen jälkeen reaktioseos suodatetaan kuumana ja suodos jäähdytetään, jolloin muodostuu sakkaa. Sakka otetaan talteen suodattamalla, kuivataan ja kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-propyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia.

Esimerkki 20

1-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-propyyli-1,3-imidatsolin-2-onin valmistus

Liuos, jossa on 1-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-propyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia (8 g) metyleenikloridissa (50 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja lämpömittarilla. Liuos jäähdytetään noin 10°C:n lämpötilaan ja sekoittaen lisätään tionyylikloridia (3 ml). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annetaan olla huoneen lämpötilassa yön ajan. Tämän ajan kuluttua metyleenikloridi poistetaan reaktioseoksesta tislamalla vakuuissa, jolloin järeille jää kiinteätä jäännöstä. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-propyyli-1,3-imidatsolin-2-onia.

Esimerkki 215-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeerin valmistus

Fosgeenin kyllästettyä etyyliasetaattiliuosta (100 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella. Reaktioastiaan lisätään lietettä, jossa on 5-metyylisulfonyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsolia (50 g) etyyliasetaatissa (300 ml) ja saatua seosta sekoitetaan noin 16 tunnin ajan, jolloin muodostuu sakkaa. Sen jälkeen reaktioseos huuhdellaan reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi typpikaasulla. Sitten huuhdeltu seos suodatetaan sakan talteen ottamiseksi. Sen jälkeen sakka kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä.

Esimerkki 222-(1-metyyli-3-(5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-ureido)asetaldehydi-dimetyylisasetaalin valmistus

Seos, jossa on 5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä (0,05 moolia), 2-metyyliaminoasetaldehydi-dimetyylisasetaalia (0,1 moolia) ja bentseeniä (60 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehattaen noin 15 minuutin ajan. Tämän ajan kuluttua bentseeni poistetaan seoksesta vakuuissa, jolloin jäännökseksi jää kiinteätä tuotetta. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 2-(1-metyyli-3-(5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-ureido)asetaldehydi-dimetyylisasetaalia.

Esimerkki 231-(5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onin valmistus

2-(1-metyyli-3-(5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-ureido)asetaldehydi-dimetyylisasetaalia (15 g), vettä (400 ml) ja suolahappoa (4 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja paluujäähdyttäjällä. Sen jälkeen reaktioseosta lämmitetään kiehattaen noin 15 minuutin ajan. Reaktioseos suodatetaan sitten kuumana ja suodos jäähdytetään saostamista varten. Sakka otetaan talteen suodattamalla,

kuivataan ja kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia.

Esimerkki 24

1-(5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-onin valmistus

Liuos, jossa on 1-(5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia (7 g) metyleenikloridissa (50 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja lämpömittarilla. Liuos jäähdytetään noin 10°C:n lämpötilaan ja sekoittaen lisätään tionyylikloridia (3 ml). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annetaan olla huoneen lämpötilassa yön ajan. Tämän ajan kuluttua metyleenikloridi poistetaan reaktioseoksesta tislamalla vakuuissa, jolloin jällelle jää kiinteätä jäännöstä. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-onia.

Esimerkki 25

5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaattidimeerin valmistus

Fosgeenin kyllästettyä etyyliasetaattiliuosta (100 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella. Reaktioastiaan lisätään lietettä, jossa on 5-metyylisulfonyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsolia (50 g) etyyliasetaatissa (300 ml) ja saatua seosta sekoitetaan noin 16 tunnin ajan, minkä seurauksena muodostuu sakkaa. Sen jälkeen reaktioseos huuhdellaan typpikaasulla reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi. Tämän jälkeen huuhdeltu seos suodatetaan sakan talteenottoa varten. Sen jälkeen sakka kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaattidimeeriä.

Esimerkki 26

2-(1-metyyli-3-(5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-ureido)asetaldehydi-dimetyylisasetaalin valmistus

Seos, jossa on 5-metyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaattidimeeriä (0,05 moolia), 2-metyyliaminoasetaldehydi-dimetyylisasetaalia (0,1 moolia) ja bentseeniä (60 ml) pannaan lasi-

seen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehua noin 15 minuutin ajan. Tämän ajan kuluttua bentseeni poistetaan seoksesta vakuuissa, jolloin saadaan jäännöksenä saadaan kiinteätä tuotetta. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 2-(1-metyyli-3-(5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)asetaldehydi-dimetyyliasetaalina.

Esimerkki 27

1-(5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onin valmistus

2-(1-metyyli-3-(5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)asetaldehydi-dimetyyliasetaalina (15 g), vettä (400 ml) ja suolahappoa (4 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehua noin 15 minuutin ajan. Sitten reaktioseos suodatetaan kuumana ja suodos jäähdytetään saostamista varten. Sakka otetaan talteen suodattamalla, kuivataan ja kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia.

Esimerkki 28

1-(5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-onin valmistus

Liuos, jossa on 1-(5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia (7 g) metyleenikloridissa (50 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja lämpömittarilla. Liuos jäähdytetään noin 10°C:n lämpötilaan ja sekoittaen lisätään tionyylikloridia (3 ml). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annetaan olla huoneen lämpötilassa yön ajan. Tämän ajan kuluttua metyleenikloridi poistetaan reaktioseoksesta tislamalla vakuuissa, jolloin jällelle jää kiinteä jäännös. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-metyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-onia.

Esimerkki 295-syklobutyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeerin valmistus

Fosgeenin kyllästettyä etyyliasetaattiliuosta (100 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella. Reaktioastiaan lisätään lietettä, jossa on 5-syklobutyyli-2-amino-1,3,4-tiadiatsolia (50 g) etyyliasetaatissa (300 ml) ja saatua seosta sekoitetaan noin 16 tunnin ajan, jolloin muodostuu sakkaa. Sen jälkeen reaktioseos huuhdellaan typpikaasulla reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi. Sitten huuhdeltu seos suodatetaan sakan ottamiseksi talteen. Sen jälkeen sakka kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 5-syklobutyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä.

Esimerkki 302-(1-propyyli-3-(5-syklobutyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)asetaldehydi-dimetyyliasetaaalin valmistus

Seos, jossa on 5-syklobutyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli-isosyanaatti-dimeeriä (0,05 moolia), 2-propyyliaminoasetaldehydi-dimetyyliasetaaliala (0,1 moolia) ja bentseeniä (60 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehattaen noin 15 minuutin ajan. Tämän ajan kuluttua bentseeni poistetaan seoksesta vakuu-
missa, jolloin jäännöksenä saadaan kiinteätä tuotetta. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 2-(1-propyyli-3-(5-syklobutyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)-asetaldehydi-dimetyyliasetaaliala.

Esimerkki 311-(5-syklobutyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-propyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onin valmistus

2-(1-propyyli-3-(5-syklobutyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-ureido)asetaldehydi-dimetyyliasetaaliala (15 g), vettä (400 ml) ja suolahappoa (4 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpömittarilla ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehattaen noin 15 minuutin ajan. Sen jälkeen reaktioseos suodatetaan kuumana ja suodos jäähdytetään saostamista varten. Sakka otetaan talteen suodattamalla, kuivataan

ja kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-syklobutyylimidi-1,3,4-tiadiatsol-2-ylä)-3-propyylimidi-5-hydroksi-1,3-imidatsolidi-2-onia.

Esimerkki 32

1-(5-syklobutyylimidi-1,3,4-tiadiatsol-2-ylä)-3-propyylimidi-1,3-imidatsoli-2-onin valmistus

Liuos, jossa on 1-(5-syklobutyylimidi-1,3,4-tiadiatsol-2-ylä)-3-propyylimidi-5-hydroksi-1,3-imidatsolidi-2-onia (7 g) metyleenikloridissa (50 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja lämpömittarilla. Liuos jäädytetään noin 10°C:n lämpötilaan ja sekoittaen lisätään tionyylikloridia (3 ml). Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annetaan olla huoneen lämpötilassa yön ajan. Tämän ajan kuluttua metyleenikloridi poistetaan reaktioseoksesta tislamalla vakuumissa, jolloin jälle jää kiinteää jäännös. Jäännös kiteytetään sitten uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-syklobutyylimidi-1,3,4-tiadiatsol-2-ylä)-3-propyylimidi-1,3-imidatsoli-2-onia.

Esimerkki 33

5-sykloheptyylimidi-1,3,4-tiadiatsol-2-ylä-isosyanaatti-dimeerin valmistus

Fosgeenin kyllästettyä etyylimidi-asetatiliuosta (100 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella. Reaktioastiaan lisätään liete, jossa on 5-sykloheptyylimidi-2-amino-1,3,4-tiadiatsolia (50 g) etyylimidi-asetatissa (300 ml) ja saatua seosta sekoitetaan noin 16 tunnin ajan, jolloin muodostuu sakkaa. Sen jälkeen reaktioseos huuhdellaan typpikaasulla reagoimattoman fosgeenin poistamiseksi. Sen jälkeen huuhdeltu seos suodatetaan sakan talteenottamiseksi. Tämän jälkeen saostuma kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttua tuotetta 5-sykloheptyylimidi-1,3,4-tiadiatsol-2-ylä-isosyanaatti-dimeeriä.

Esimerkki 34

2-(1-metyylimidi-3-(5-sykloheptyylimidi-1,3,4-tiadiatsol-2-ylä)-ureido)asetaldehydi-dimetyylimidi-asetatili-2-onin valmistus

Seos, jossa on 5-sykloheptyylimidi-1,3,4-tiadiatsol-2-ylä-isosyanaatti-dimeeriä (0,05 moolia), 2-metyylimidi-aminoasetaldehydi-dimetyylimidi-asetalia (0,1 moolia) ja bentseeniä (60 ml) pannaan lasiseen

reaktioastiaan, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella ja paluujäähdyttäjällä. Reaktioseosta lämmitetään kiehuttaen noin 15 minuuttia. Tämän ajan kuluttua seoksesta poistetaan bentseeni vakuu-
missa, jolloin jäännökseksi saadaan kiinteätä tuotetta. Sen jälkeen
jäännös kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttua tuotteena
2-(1-metyyli-3-(5-sykloheptyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)ureido)-
asetaldehydi-dimetyyliasetaalina.

Esimerkki 35

1-(5-sykloheptyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-
hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onin valmistus

2-(1-metyyli-3-(5-sykloheptyyli-1,3,4-tiatsol-2-yyli)ureido)-
asetaldehydi-dimetyyliasetaalina (15 g), vettä (400 ml) ja suolahappoa
(4 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu mekaani-
sella sekoittimella, lämpömittarilla ja paluujäähdyttäjällä. Reaktio-
seosta lämmitetään kiehuttaen noin 15 minuutin ajan. Sen jälkeen
reaktioseos suodatetaan kuumana ja suodos jäähdytetään, jolloin muo-
dostuu sakkaa. Sakka otetaan talteen suodattamalla, kuivataan ja
kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna tuotteena 1-(5-syk-
loheptyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatso-
lidin-2-onia.

Esimerkki 36

1-(5-sykloheptyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-
imidatsolin-2-onin valmistus

Liuos, jossa on 1-(5-sykloheptyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-
3-metyyli-5-hydroksi-1,3-imidatsolidin-2-onia (7 g) metyleeniklori-
dissa (50 ml) pannaan lasiseen reaktioastiaan, joka on varustettu
mekaanisella sekoittimella ja lämpömittarilla. Liuos jäähdytetään
noin 10°C:n lämpötilaan ja sekoittaen lisätään tionyylikloridia (3 ml).
Lisäyksen päätyttyä reaktioseoksen annetaan olla yön ajan huoneen
lämpötilassa. Tämän ajan kuluttua metyleenikloridi poistetaan reak-
tioseoksesta tislaamalla vakuuissa, jolloin jällelle jää kiinteä
jäännös. Jäännös kiteytetään uudelleen, jolloin saadaan haluttuna
tuotteena 1-(5-sykloheptyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-
imidatsolin-2-onia.

Muita tämän keksinnön piiriin sisällytettäviä esimerkkiyhdisteitä, joita voidaan valmistaa edellä esitetyissä esimerkeissä eritellyin menetelmin ovat

1-(5-etyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-butyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-heksyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-heksyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni
 1-(5-etoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-propoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni
 1-(5-heksyylioksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-etyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-butyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-heksyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-allyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-but-3-enyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-heks-4-enyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-kloorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5- β -kloorietyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5- γ -klooripropyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-trikloorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-etyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-propyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-heksyylisulfonyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,

1-(5-etyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-butyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-heksyylisulfinyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-syklopropyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-syklopentyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1-(5-sykloheksyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(1-metyylisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(3-etyylisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(4-butyylisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(4-heksyylisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(2-metyylisyklopropyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(2-etyylisyklobutyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(3-metyylisyklopentyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(4-heksyylisykloheptyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(3-kloorisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(4-bromisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(4-fluorisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(2-metoksisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,
 1- $\langle$ 5-(3-etoksisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli $\rangle$ -3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni,

1-(5-(4-propoksisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni, ja
 1-(5-(4-heksyylioksisykloheksyyli)-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

Tämän keksinnön menetelmän hyväksikäyttämiseksi varastoivia osia omaavia kasveja voidaan käsitellä istuttamisen ja myöhäisen kehitysvaiheen välisenä aikana tehoavalla määrällä tämän keksinnön mukaista aktiivista yhdistettä. Käsittely voidaan tyypillisesti suorittaa aikavälillä, joka alkaa kasvien istutushetkestä ja päättyy noin kaksi viikkoa ennen normaalia sadonkorjuuta.

Tämän keksinnön mukaisen aktiivisen yhdisteen määrä, joka tarvitaan lisäämään tehoavasti ravinteen määrää kasvien varastoiviin osiin, voi hieman vaihdella riippuen sellaisista tekijöistä kuten kyseisestä tietyistä kasvista, käsittelyajankohdasta, säästä, istutuksen tiheydestä ja muista vastaavista seikoista. Yleensä niitä voidaan käyttää vähintään noin 0,5 naulaa eekkeriä kohden ja lähinnä noin 0,1 - noin 4 naulaa eekkeriä kohden.

Varastoivia osia omaavien kasvien käsittelemiseksi käytännössä tämän keksinnön yhdisteitä sekoitetaan tavallisesti seoksiksi tai reseptiyhdistelmiksi, jotka sisältävät neutraalia kantajaa ja tehoavan määrän tällaista yhdistettä. Näiden seoksien nasiosta aktiivista yhdistettä voidaan levittää mukavasti kasveille halutuun määrin. Nämä seokset voivat olla nesteitä kuten liuoksia, aerosoleja tai emulgoitavissa olevia väkevöitteitä tai ne voivat olla kiinteitä kuten pölyjä, rakeita tai kostuvia jauheita.

Ensisijaiset seokset ovat nestemäisiä reseptiyhdistelmiä, erityisesti emulgoituvia konsentraatteja. Emulgoituvat konsentraatit sisältävät tämän keksinnön mukaista aktiivista yhdistettä ja neutraalina kantajana liuotinta ja emulgaattoria. Sellaisia emulgoituvia konsentraatteja voidaan laimentaa vedellä ja/tai öljyllä halutun määrän aktiivista yhdistettä sisältäväksi seokseksi, joka soveltuu levitettäväksi kasveille ruiskuttamalla.

Tyypillisiä tämän keksinnön mukaisia reseptiseoksia on esitetty seuraavissa esimerkeissä, joissa määrät ovat paino-osia.

Esimerkki 37Emulgoituvan väkevöitteen valmistus

Alla mainittuja aineita sekoitetaan keskenään perusteellisesti kunnes on saatu syntymään homogeeninen nestemäinen väkevöite. Tätä väkevöitettä sekoitetaan veden kanssa vesidispersioksi, joka sisältää halutun määrän aktiivisia aineosia ruiskutukseen käytettäväksi soveltuvassa muodossa.

Esimerkin 4 tuote	25
Natriumlauryylisulfaatti	2
Natriumligniinisulfaatti	3
Kerosiini	70

Esimerkki 38Kostuvan jauheen valmistus

Seuraavat aine-osat sekoitetaan keskenään tehokkaasti tavallisella sekoitus- tai vatkainlaitteella ja jauhetaan sitten jauheeksi, jonka osaskoko on pienempi kuin noin 50 mikronia. Viimeistelty jauhe dispergoidaan veteen siten, että aktiivisen aineen konsentraatio saadaan halutuksi.

Esimerkin 8 tuote	50
Fuller's earth	47
Natriumlauryylisulfaatti	2,5
Mettyyliselluloosa	0,5

Esimerkki 39

Seuraavat aineosat sekoitetaan keskenään perusteellisesti ja jauhetaan sitten siten, että keskimääräinen osaskoko on pienempi kuin noin 50 mikronia, jolloin saadaan pölytettä, joka soveltuu levitetäväksi tavanomaisella pölytyslaitteella.

Esimerkin 4 tuote	10
Jauhettu talkki	90

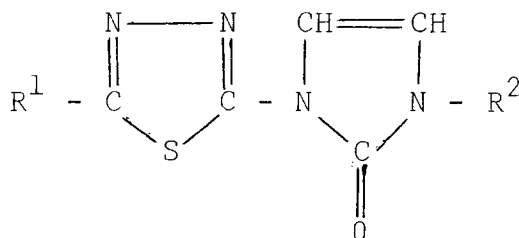
Varastoivia osia omaavia kasveja, joita voidaan käsitellä tämän keksinnön mukaisesti ovat juurimukulalajit kuten peruna, bataatti, jamssijuuri, manioka, maa-artisokka, Cyperus esculentus ja daaliat; varastoivia juuria omaavat lajit kuten porkkana, turnipsi, retiisi, juurikas, sokerijuurikas mukaan luettuna; sipuleja omaavat lajit kuten sipuli, tulppaani ja keltanarsissi; paksuja juurakkoja

omaavat lajit kuten kurjenmiekka; ja lajit, jotka varastoivat sokeria tai tärkkelystä varten kuten sokeriruoko, salvia ja vastaavat kasvit.

Näiden erilaisten kasvien käsittely keksinnön mukaisesti lisää kasvisravinteiden pitoisuutta varastoivissa kasvinosissa. Tämä lisääntyminen on tyypillisesti absoluuttista lisääntymistä, mutta lisääntymistä voi tapahtua myös kasvin painoon verrattuna. Täten esim. perunoiden käsittelyn seurauksena perunoiden koko ja kokonaispaino lisääntyvät perunakasviin verrattuna. Muiden selostettujen tyyppisten kasvilajien käsittely aiheuttaa vastaavaa ravinteiden määrän lisääntymistä varastoiviin kasvinosiin. Tämä tulos johtuu usein osittain lehdistön kehittymisen muutoksista.

Patenttivaatimukset.

1. Yhdiste, jonka kaava on



jossa R^1 on valittu ryhmästä, jonka muodostavat alkyyli, alkenyyli, kloorialkyyli, trifluorimetyyli, alkoksi, alkyylitio, alkyylisulfonyyli, alkyylisulfinyyli, ja sykloalkyyli, joissa on 3-7 hiiliatomia ja valinnaisesti 1-2 substituenttia, jotka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat alkyyli, alkoksi ja halogeeni; ja R^2 on alkyyli.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste 1-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste 1-(5-t-butyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste 1-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste 1-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-etyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste 1-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-propyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

7. Menetelmä kasvin varastoivien osien kasvisravinnesaaliin lisäämiseksi, t u n n e t t u siitä, että varastoivia osia omaavia kasveja käsitellään eekkeriä kohden noin 0,05 - noin 4,0 naulalla patenttivaatimuksen 1 mukaista yhdistettä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa yhdiste on 1-(5-trifluorimetyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa yhdiste on 1-(5-t-butyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

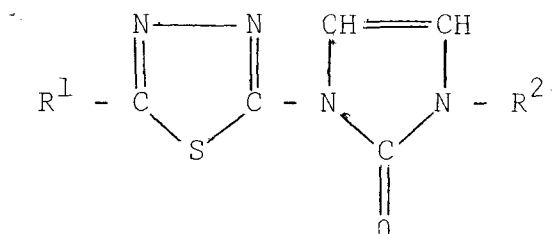
10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa yhdiste on 1-(5-metyyli-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-metyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa yhdiste on 1-(5-metoksi-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-etyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

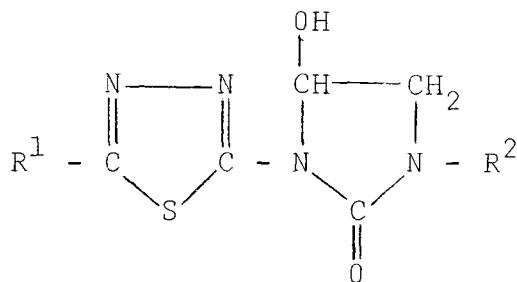
12. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa yhdiste on 1-(5-metyylitio-1,3,4-tiadiatsol-2-yyli)-3-propyyli-1,3-imidatsolin-2-oni.

13. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä kasvin ollessa perunakasvi.

14. Menetelmä yhdisteiden valmistamiseksi, jotka vastaavat kaavaa



jossa R^1 on valittu ryhmästä, jonka muodostavat alkyyli, alkenyyli, kloorialkyyli, trifluorimetyyli, alkoksi, alkyylitio, alkyylisulfonyyli, alkyylisulfinyyli ja sykloalkyyli, joissa on 3-7 hiiliatomia ja valinnaisesti substituenttina 1-2 substituenttia, jotka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat alkyyli, alkoksi ja halogeeni; ja R^2 on alkyyli; joka menetelmä on t u n n e t t u siitä, että siinä lohkaistaan vettä yhdisteestä, jonka kaava on



jossa R^1 ja R^2 ovat edellä selostettuja, joka on liuotettuna neutraaliin orgaaniseen reaktioväliaineeseen, vastaavalla moolimäärällä tai hieman tätä suuremmalla moolimäärällä tionyylikloridia lämpötilan

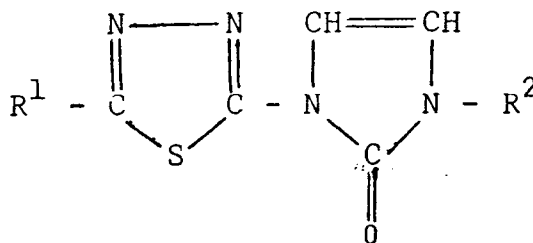
ollessa välillä noin 0°C - noin 20°C .

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, jossa R^1 on trifluorimetyyli ja R^2 on metyyli.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, jossa R^1 on t-butyyli ja R^2 on metyyli.

Patentkrav:

1. Förening med formeln:



vari R^1 är vald från gruppen bestående av alkyl, alkenyl, kloralkyl, trifluormetyl, alkoxi, alkyltio, alkylsulfonyl, alkylsulfinyl och cykloalkyl med 3-7 kolatomer valfritt substituerade med 1 till 2 substituenten valda bland alkyl, alkoxi och halogen; och R^2 är alkyl.

2. Föreningen enligt patentkravet 1, 1-(5-trifluormetyl-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-3-metyl-1,3-imidazolin-2-on.

3. Föreningen enligt patentkravet 1, 1-(5-t-butyl-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-3-metyl-1,3-imidazolin-2-on.

4. Föreningen enligt patentkravet 1, 1-(5-metyl-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-3-metyl-1,3-imidazolin-2-on.

5. Föreningen enligt patentkravet 1, 1-(5-metoxi-1,3,4-tiadiazol-3-yl)-3-etyl-1,3-imidazolin-2-on.

6. Föreningen enligt patentkravet 1, 1-(5-metyltio-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-3-propyl-1,3-imidazolin-2-on.

7. Förfarande för ökande av växtnäringsämnen innehållna i växters näringslagrande organ, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar kontaktande av en växt med näringslagrande organ med från ca. 0,05 till ca. 4,0 pounds per acre av en förening enligt patentkravet 1.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att föreningen är 1-(5-trifluormetyl-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-3-metyl-1,3-imidazolin-2-on.

9. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att föreningen är 1-(5-t-butyl-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-3-metyl-1,3-imidazolin-2-on.

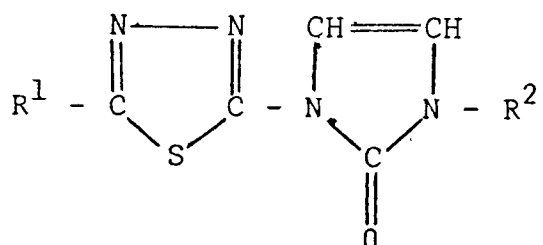
10. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att föreningen är 1-(5-metyl-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-3-metyl-1,3-imidazolin-2-on.

11. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att föreningen är 1-(5-metoxi-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-3-etyl-1,3-imidazolin-2-on.

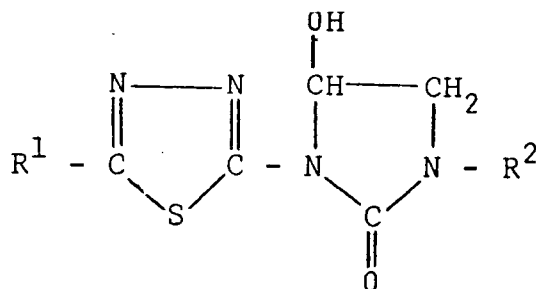
12. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att föreningen är 1-(5-metyltio-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-3-propyl-1,3-imidazolin-2-on.

13. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att växten är en potatisplanta.

14. Förfarande för framställning av föreningar med formeln:



vari R^1 är vald från gruppen bestående av alkyl, alkenyl, kloralkyl, trifluormetyl, alkoxy, alkyltio, alkylsulfonfyl, alkylsulfinyl och cykloalkyl med 3-7 kolatomer valfritt substituerade med 1 till 2 substituenten valda alkyl, alkoxy och halogen; och R^2 är alkyl, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar dehydratiserande av en förening med formeln:



vari R^1 och R^2 är som ovan definierats, löst i ett inert organiskt reaktionsmedium, med en ekvimolar eller mindre överskottsmängd tionylklorid vid en temperatur från ca. 0°C till ca. 20°C .

15. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att R^1 är trifluormetyl och R^2 är metyl.

16. Förfarande enligt patentkravet 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att R^1 är t-butyl och R^2 är metyl.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____
 Iso-Britannia - Storbritannien _____
 Norja - Norge _____
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige _____
 Saksa - BRD - Tyskland DE-OS - 2510513 (LO70 417/04)
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

4.12.81
Nea Tihonov

Allekirjoitus