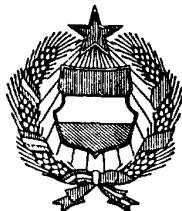


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 188 222

A bejelentés napja: (22) 82. 11. 10.

(21) 3615/82

A bejelentés elsőbbsége: (33) DE: 81. 11. 11 (P 31 44 792.9),
(32) 82. 07. 15 (P 32 26 425.9),
(31)

A közzététel napja: (41) (42) 1983. 09. 28.

Megjelent: (45) 1988. 05. 31.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZÖ₄

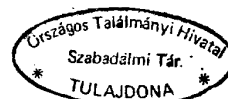
C 07 C 120/00

121/76

121/34

121/46

C 07 D 253/00



Feltaláló(k): (72)

dr. FINDEISEN Kurt, vegyész, Odenthal, dr. KRANZ Eckart, vegyész, Wuppertal, DE

Szabadalmaz: (73)

Bayer AG., Leverkusen, DE

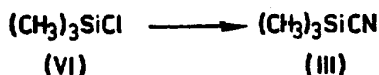
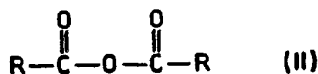
(54)

ELJÁRÁS ACIL-CIANIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

Eljárás az (I) általános képletű savcianidok előállítására – a képletben

R jelentése adott esetben halogénatommal és 1–4 szénatomos alkoxycsoporttal egyszeresen szubsztituált 1–8 szénatomos alkil-, adott esetben halogénatommal, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy nitrocsoporttal egyszeresen szubsztituált fenil-, vagy 5–6 szénatomos cikloalkilcsoport – oly módon, hogy (II) általános képletű karbon-savanhidridet, a képletben R jelentése a fentiekben megadott, sztöchiometrikus mennyiségű (II) képletű trimetil-szilil-cianiddal reagáltatnak, adott esetben a (II) illetőleg a (III) képletű vegyület móljaira számított 0,001–0,1 mól katalizátor, célszerűen Lewis vagy bázikus katalizátor, továbbá adott esetben hígítószer jelenlétében, 50 és 250 °C közötti hőmérsékleten.



A találmány tárgya eljárás ismert, (I) általános képletű savcianidok előállítására. E vegyületek herbicidhatású vegyületek előállításához kiindulási anyagként alkalmazhatók.

Ismeretes, hogy benzoeshanhidridet kálium-cianidval ekvivalens mennyiségben reagáltatva benzoil-cianidot lehet előállítani (Liebig's Annalen der Chemie 287, 306 (1895).); az eljárás hozama csekély, mintegy 10%. A kapott anyagból a benzoil-cianidot éteres extrakcióval nyerhetjük ki. Az eljárás során kapott termék nyúlós, gyantászerű, sötétbarna színű anyag. Ez a megoldás technikailag nehezen kivitelezhető, nemcsak az éteres extrakció jelent problémát, de ezenkívül a végtermékként kapott erősen elgyantásodott sötétbarna anyag felhasználása sem megoldott.

Ezenkívül ismeretes az is, hogy savcianidokat előállítanak karbonsavanhidridekből kiindulva is; a művelet jó hozammal végezhető, ha a karbonsavanhidrideket vízmentes hidrogén-cianidval, vagy javított megoldás szerint, alkáli-cianidokkal reagáltatnak. (Lásd a 2 614 241 és a 2 642 199 számú NSZK-beli közrebecsátási iratot.)

A fent említett eljárások azonban számos hátránnyal rendelkeznek; az alkáli-cianidok alkalmazásánál a reakció végén só marad vissza, amit nehéz eltávolítani, ez a hőadást is megnehezíti. A hidrogén-cianid alkalmazása esetében annak nagyfokú mérgező hatása és alacsony forráspontjai miatt költséges berendezést kell igénybevenni.

Azt tapasztaltuk, hogy az (I) általános képletű savcianidok – a képletben

R jelentése adott esetben halogénatommal és 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal egyszeresen szubsztituált 1–8 szénatomos alkil-, adott esetben halogénatommal, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy nitrocsoporttal egyszeresen szubsztituált fenil-, vagy 5–6 szénatomos cikloalkilcsoport nagy tisztasággal és jó hozammal állíthatjuk elő, hogyha valamely (II) általános képletű karbonsavanhidridet, a képletben R jelentése a fenti, (III) képletű trimetil-szilil-cianidval reagáltatunk, adott esetben a (II) illetve a (III) képletű vegyület móljaira számított 0,001–0,1 mól katalizátor, célszerűen Lewis sav vagy bázikus katalizátor, továbbá adott esetben hígítószer jelenlétében, 50 és 250 °C közötti hőmérsékleten.

Meglepő módon azt találtuk, hogy az (I) általános képletű savcianidokat magas hozammal állíthatjuk elő és egyszerű úton desztillációval tisztíthatjuk. Ugyanakkor az új eljárás nem mutatja az ismert megoldások hátrányait. A találmány szerinti új eljárást nemcsak a fent említett vegyületek esetében alkalmazhatjuk, hanem igen széles körben használható.

A reakció során keletkező trimetil-szilil-észtereket desztillációval vagy kémiai úton választhatjuk el a képződött savcianidoktól.

Abban az esetben, ha a kiindulási anyagként benzoeshanhidridet, valamint trimetil-szilil-cianidot használunk, a reakciót az A) reakcióvázzal szemléltethetjük.

A kiindulási anyagként alkalmazott karbonsavanhidrideket a (II) általános képlettel jellemezhet-

jük. E képletben R jelentése előnyösen egyenes vagy elágazó 1–4 szénatomos alkilcsoport, ahol az alkilcsoport 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal vagy halogénatommal (így fluor-, klór-, bróm-, vagy jód-atommal) lehet helyettesítve. R előnyös jelentése továbbá 5–6 szénatomos cikloalkilcsoport, R célszerű jelentése ezen túlmenően 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi-, nitrocsoporttal vagy halogénatommal (így fluor-, klór- vagy brómatommal) szubsztituált fenilcsoport.

A (II) általános képletű karbonsavanhidridek közül példaként az alábbiakat említjük: ecetsavanhidrid, propionsavanhidrid, pivalinsavanhidrid, ciklohexánkarbonsavanhidrid, benzoeshanhidrid, m-klór-benzoeshanhidrid, 3,5-diklór-benzoeshanhidrid, naftalin-1-karbonsavanhidrid, 1-fenil-5-pirazolin-3-karbonsavanhidrid. A karbonsavanhidridek közül kedvezőek az aromás karbonsavanhidridek; célszerűen a benzoeshanhidrid, továbbá a pivalinsavanhidrid.

A (II) általános képletű karbonsavanhidridek ismertek vagy ismert eljárással állíthatók elő.

A trimetil-szilil-cianid szintén ismert vegyület (lásd Synthesis: (1979), 522 és 523 (1979), továbbá a 3 018 821 számú NSZK-beli közrebecsátási iratot).

A találmány szerinti eljárásnál hígítószerként bármely olyan közömbös szerves oldószer alkalmazható amely sem a karbonsavanhidriddel sem a trimetil-szilil-cianidval nem lép kémiai reakcióba. Az oldószerek közül megemlítjük a xilolokat, így az o-xilolt, klór-benzolt, o-diklór-benzolt, triklór-benzolt, nitro-benzolt, tetrametilén-szulfont. Hígítószerként számításba jöhet a (II) általános képletű vegyületek feleslegben való használata is. Elvileg az is lehetséges, hogy a találmány szerinti reakcióhoz hígítószer nem is használunk.

A találmány szerinti eljárásnál a reakció hőmérsékletét szélesebb tartományban változtathatjuk. Általában 50 és 250 °C, célszerűen 70 és 230 °C, még előnyösebben 80 és 200 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A reakciót általában normál nyomáson végezzük. Amennyiben alacsony forráspontú, alifás karbonsavanhidrideket használunk, előnyös, ha kis-mértékű nyomást alkalmazunk, így például 1–10 bar célszerűen 2–6 bar nyomást.

Katalitikus mennyiségű Lewis-savak hozzáadásával a reakciót meggyorsíthatjuk; előnyösen alkalmazhatjuk az alábbi Lewis-savakat; cink-klorid, cink-jodid, cink-cianid, réz(I)-cianid, alumínium-klorid.

A találmány szerinti reakciót bázis hozzáadásával is katalizálhatjuk; alkalmasak erre a célra a tercier aminok, így a trietil-amin, vagy az 1,4-diaza-biciklo-(2.2.2)-oktán, a gyenge karbonsavak sói, mint például a nátrium-acetát, nátrium-cianid, kálium-cianid vagy nátrium-hidrogén-karbonát, ezen túlmenően számításba jöhetnek az alkoholátok, így nátrium-metil vagy kálium-terc-butilát.

A találmány szerinti eljárásnál általában sztoichiometrikus mennyiségű karbonsavanhidridet reagáltatunk trimetil-szilil-cianidval. A savanhidridet használhatjuk feleslegben vagy akár oldószerként is.

A katalizátort 0,001–0,1 mól, előnyösen 0,001–0,05 mól mennyiségben használhatjuk a (II) általános képletű karbonsavanhidridre illetőleg a (III) általános képletű trimetil-szilil-cianidra számítva.

A reakcióelegy feldolgozását szokásos módon desztillációval, adott esetben átkristályosítással végezzük.

A karbonsavanhidridből és trimetil-szilil-cianidból álló elegyet gázfázisban is reagáltathatjuk.

A találmány szerinti megoldást folyamatos eljárásként is végezhetjük.

Az (I) általános képletű savcianidok előállításánál képződött (IV) általános képletű karbonsav-trimetil-szilil-észtereket egy új megoldással (II) általános képletű savanhidridekké alakíthatjuk. Ennek során a kapott (IV) általános képletű vegyületeket a kiindulási anyagként alkalmazott savanhidridnek megfelelő karbonsavból (R COOH) képzett (V) általános képletű savkloriddal reagáltatva, a (II) általános képletű savanhidrideket kapjuk. További reakciótermékként keletkezik itt a (VI) képletű trimetil-szilil-klorid, amelyet a (III) általános képletű trimetil-szilil-cianid előállításához lehet felhasználni. A folyamatot a B) reakcióvázlat szemlélteti. A képletekben R jelentése a fenti.

Abban az esetben, ha a képződött (I) általános képletű savcianidok és (IV) általános képletű trimetil-szilil-észterek forráspontja egymáshoz túlságosan közel esik, különösen előnyös, ha a képződött (IV) általános képletű trimetil-szilil-észtert savkloriddal reagáltatva a kiinduláshoz alkalmazható anhidriddé alakítjuk; ebben az esetben ugyanis egy olyan reakcióelegyet kapunk, amely desztilláció segítségével igen könnyen szétválasztható. A kapott termék nagyrészt (II) általános képletű karbonsavanhidridet, az előállítani kívánt (I) általános képletű sav-cianidot, továbbá a (VI) képletű trimetil-szilil-kloridot tartalmazza.

A találmány szerinti eljárással előállítható (I) általános képletű savcianidok értékes kiindulási anyagok, amelyek 1,2,4-triazin-5-on-származékok előállításához alkalmazhatók. E vegyületek kiváló herbicid hatást mutatnak (Lásd a 2 224 161 számú NSZK-beli közrebocsátási iratot.)

Ezek szerint az (A) képletű 3-metil-4-amino-6-fenil-1,2,4-triazin-5-on (metamitron) ismert módon állíthatók elő benzoil-cianidból; az eljárás során első lépésben a benzoil-cianidot koncentrált sósav jelenlétében etanollal reagáltatják, majd az így kapott 1-fenil-glioxilsav-etil-észtert egy második lépésben acetil-hidrazinnal reagáltatják. Ennek során 1-fenil-glioxilsav-etil-észter-2-acetil-hidrazon képződik, amit egy harmadik lépésben hidrazin-hidráttal reagáltatva piridin jelenlétében, a fent említett végtermékké alakítanak át.

A találmány szerinti pivaloil-cianidok ismert módon alakíthatók át egyéb herbicid hatású vegyületté is, így 3-metil-tio-4-amino-6-terc-butil-1,2,4-triazin-5(4H)-on-ná (kereskedelmi név: Metribuzin). (Lásd a 1 795 784, 2 733 180, 3 002 203, 3 003 541 és a 3 009 043 számú NSZK-beli közrebocsátási iratokat és a 4 175 188 számú egyesült államokbeli szabadalmi leírást.)

A találmány szerinti megoldást az alábbi példák szemléltetik.

1. példa

(1) képletű benzoil-cianid előállítása

Keverővel, hőmérővel, visszafolyató hűtővel és csepegtetőtölcsérrel ellátott 500 ml-es négynyakú edényben 226 g (1 mól) benzoesavanhidridet adunk, ezt 160 °C-ra felmelegítjük, majd 2 órán belül 104 g trimetil-szilil-cianidot (1,05 mól) csepegtetünk hozzá. A reakció befejeztével az elegy hőmérsékletét rövid ideig 200 °C-ra emeljük, majd egy hűtőn keresztül a reakcióelegyet frakcionált desztillálásnak vetjük alá.

Hozam: 126 g (96%). Op.: 31 °C: Hasonló eredményt érünk el, ha a reakciót o-xilol vagy nitrobenzol jelenlétében végezzük.

2. példa

3-klór-benzoil-cianid előállítása [(2) képletű vegyület]

Fentiek szerint eljárva 295 g 3-klór-benzoesavanhidridet (1 mól) 150 °C hőmérsékletre melegítünk, majd 1 g cink-kloridot adunk hozzá. 90 perc alatt az elegyhez 99 g (1 mól) trimetil-szilil-cianidot adunk ugyanezen a hőmérsékleten. A reakcióelegy hőmérsékletét a teljes átalakításig 180 °C hőmérsékleten tartjuk, majd az elegyet frakcionált desztillációnak vetjük alá. Hozam: 154 g cím szerinti termék (93%). Forráspont: 118–120 °C/18 mbar. Hasonló eredményt érünk el, ha a műveletet klórbenzol vagy tetrametilén-szulfon jelenlétében végezzük.

3. példa

Pivaloil-cianid előállítása [(3) képletű vegyület]

Fentiek szerint eljárva 186 g pivalinsavanhidridet (1 mól) 180 °C hőmérsékletre melegítünk, ehhez 0,3 g alumínium-kloridot adunk, majd mintegy 3 óra hosszat az elegyhez 99 g (1 mól) trimetil-szilil-cianidot csepegtetünk. Az elegy belső hőmérséklete fokozatosan 130 °C-ra csökken; az infravörös spektroszkópos vizsgálat szerint a reakcióelegyben pivalinsavanhidrid nincs jelen. A gázkromatográfiás vizsgálat szerint a hozam 98%.

Feldolgozás: a kapott pivaloil-cianidot a keletkezett pivalinsav-trimetil-szilil-észterrel következőképpen választhatjuk el: 110 °C hőmérsékleten, mintegy 3 óra alatt 120,5 g (1 mól) pivalinsavkloridot csepegtetünk a fenti reakcióelegyhez; ezt követően az elegyet 30 percig kevertetjük, majd ezután frakcionált desztillációnak vetjük alá.

Hozam: 105,5 g cím szerinti vegyület (96%);

Forráspont: 121 °C 990/mbar.

A pivalinsavanhidridet és a trimetil-szilil-kloridot csaknem kvantitatív kitermelésben kapjuk.

A fenti példákhoz hasonlóan állíthatjuk elő az 1. táblázatban felsorolt savcianidokat.

1. Táblázat

Példa száma	(II) ált. képletű karbonsavanhidrid	(I) ált. képletű savcianid	Hozam %	Forráspont (Fp) Olvadáspont (Op)
4	$(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}$	CH_3COCN	25	Fp. 93 °C
5	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{COCN} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	89	Fp. 116–118 °C
6	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{OCH}_2-\text{C}-\text{CO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{OCH}_2-\text{C}-\text{COCN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	91	Fp. 62–64 °C/16 mbar
7	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}-\text{CO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2-\text{C}-\text{COCN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	88	Fp. 62–65 °C/16 mbar
8	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}-\text{CO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_2 \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{FCH}_2-\text{C}-\text{COCN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	94	Fp. 147–151 °C
9	ciklohexilkarbonsavanhidrid	ciklohexilkarbonsavcianid	82	Fp. 79–81 °C/18 mbar
10	(a) képletű vegyület	(e) képletű vegyület	94	Fp. 114–116 °C/17 mbar Op.: 40 °C
11	(b) képletű vegyület	(f) képletű vegyület	92	Fp. 112–114 °C/18 mbar Op.: 50–51 °C
12	(c) képletű vegyület	(g) képletű vegyület	84	Op.: 116,5 °C
13	(d) képletű vegyület	(h) képletű vegyület	99	Fp. 102–104 °C/0,1 mbar Op.: 60–61 °C

13/a. példa

4-metoxi-benzoil-cianid

143 g (0,5 mól) 4-metoxi-benzoésavanhidridet, 49,5 g (0,5 mól) trimetil-szilil-cianidot és 1 ml trietil-amint 1 óra hosszat 40–50 °C hőmérsékleten kevertetünk. A reakcióterméket ezután desztilláció segítségével dolgozzuk fel.

Gázkromatográfiás vizsgálat szerint a hozam: 79,3 g cím szerinti termék (98,5%).

Forráspont: 102–104 °C/0,1 mbar.

Op.: 60–61 °C, ezenkívül 98%-os hozammal (a megfelelő mennyiségű) 4-metoxi-benzoésav-trimetil-szilil-észtert kapjuk.

A fenti példa szerint eljárva állíthatjuk elő a 2. táblázatban felsorolt savcianidokat.

2. Táblázat

Példa-szám	(I) ált. képletű savcianid	Hozam %	Forráspont	Olvadáspont
45	(1) képletű vegyület	97	91 92 °C/14 31 32 °C	mbar
50	10a 4-klór-benzoil-cianid	93	114 116 °C/18 mbar	40 °C
	12a 4-nitro-benzoil-cianid	81		116,5 °C
	13a 4-metil-benzoil-cianid	91	112–114 °C/18 mbar	50 51 °C
55	3a (3) képletű vegyület	98	121 °C/990 mbar	

3/b. példa

- 60 Pivaloil-cianid
93 g 0,5 mól pivalinsavanhidridet és 1 g nátrium-cianidot elegyítünk, ehhez 49,5 g (0,5 mól) trimetil-szilil-cianidot csepegtetünk. A reakcióelegyet desztillációval dolgozzuk fel.
- 65 Hozam: 56 g (98,9%)

Forráspont: 121–150 °C.
Emellett megfelelő mennyiségű pivalinsav-trimetil-szilil-észtert kapunk (99%-os hozammal).

1.b. példa

Benzoil-cianid előállítása

113 g 0,5 mól benzoészavanhidridet és 1 g 1,4-diazabicyclo [2.2.2] oktánt elegyítünk. Ehhez az elegyhez 40 °C hőmérsékleten 49,5 g (0,5 mól) trimetil-szilil-cianidot csepegtetünk. Az elegyet 4 óra hosszát szobahőmérsékleten kevertetjük; a gázkromatográfiás vizsgálat szerint 88,5%-os hozammal benzoil-cianid és 97,0% hozammal benzoészav-trimetil-szilil-észter képződött.

13.b. példa

4-metoxi-benzoil-cianid előállítása

143 g (0,5 mól) 4-metoxi-benzoészavanhidrid, 1 g nátrium-cianid, és 49,5 g (0,5 mól) trimetil-szilil-cianid elegyet 30 percig szobahőmérsékleten kevertetjük. A gázkromatográfiás vizsgálat szerint a hozam értéke a következő: 98,5% 4-metoxi-benzoil-cianid, és 99,0% 4-metoxi-benzoészav-trimetil-szilil-észter.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) általános képletű savcianidok előállítására – a képletben

R jelentése adott esetben halogénatommal és 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal egyszeresen szubsztituált 1–8 szénatomos alkil-, adott esetben halogénatommal, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy nitrocsoporttal egyszeresen szubsztituált fenil-, vagy 5–6 szénatomos cikloalkilcsoport *azzal jellemezve*, hogy valamely (II) általános képletű karbonsavanhidridet, a képletben R jelentése a tárgyi körben megadott, sztoichiometrikus mennyiségű (III) képletű trimetil-szilil-cianiddal reagáltatunk, adott esetben a (II) illetve a (II) képletű vegyület móljaira számított 0,001–0,1 mól katalizátor, célszerűen Lewis sav, továbbá adott esetben hígítószer jelenlétében, 50 és 250 °C közötti hőmérsékleten. (Elsőbbsége: 1981. 11. 11.)

nyiségű (III) képletű trimetil-szilil-cianiddal reagáltatunk, adott esetben a (II) illetve a (III) képletű vegyület móljaira számított 0,001–0,1 mól katalizátor, Lewis sav vagy bázikus katalizátor, továbbá adott esetben közömbös szerves oldószer jelenlétében, 50 és 250 °C közötti hőmérsékleten. (Elsőbbsége: 1982. 07. 15.)

2. Eljárás az (I) általános képletű savcianidok előállítására – a képletben

R jelentése adott esetben halogénatommal és 1–4 szénatomos alkoxicsoporttal egyszeresen szubsztituált 1–8 szénatomos alkil-, adott esetben halogénatommal, 1–4 szénatomos alkil-, 1–4 szénatomos alkoxi- vagy nitrocsoporttal egyszeresen szubsztituált fenil-, vagy 5–6 szénatomos cikloalkilcsoport *azzal jellemezve*, hogy valamely (II) általános képletű karbonsavanhidridet, a képletben R jelentése a tárgyi körben megadott, sztoichiometrikus mennyiségű (III) képletű trimetil-szilil-cianiddal reagáltatunk, adott esetben a (II) illetve a (II) képletű vegyület móljaira számított 0,001–0,1 mól katalizátor, célszerűen Lewis sav, továbbá adott esetben hígítószer jelenlétében, 50 és 250 °C közötti hőmérsékleten. (Elsőbbsége: 1981. 11. 11.)

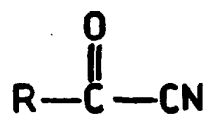
3. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a reakciót 70 és 230 °C, célszerűen 80 és 200 °C közötti hőmérsékleten végezzük. (Elsőbbsége: 1981. 11. 11.)

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy karbonsavanhidridként benzoészavanhidridet vagy pivalinsavanhidridet alkalmazunk. (Elsőbbsége: 1981. 11. 11.)

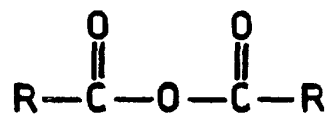
5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót a (II), illetve a (III) képletű vegyület móljaira számított 0,005–0,05 mól mennyiségű Lewis-sav jelenlétében játszadjuk le. (Elsőbbsége: 1981. 11. 11.)

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót a (II), illetve a (III) képletű vegyület móljaira számított 0,005–0,05 mól mennyiségű bázis jelenlétében játszadjuk le. (Elsőbbsége: 1982. 07. 15.)

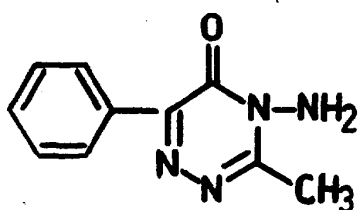
NSZO₄: C 07 C 120/00
 121/76
 121/34
 121/46
 C 07 D 253/06



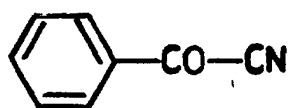
(I)



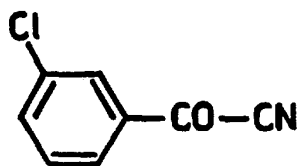
(II)



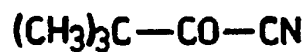
(A)



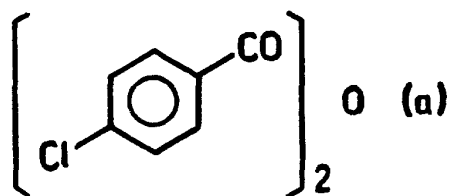
(1)



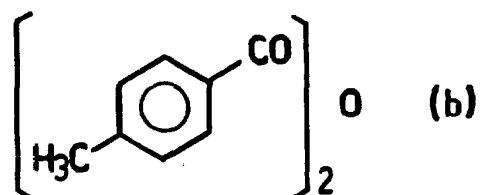
(2)



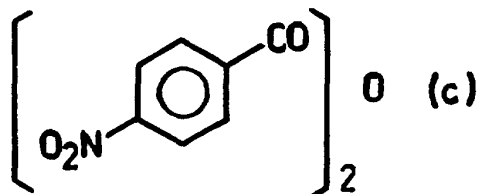
(3)



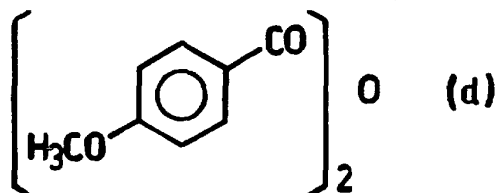
(a)



(b)

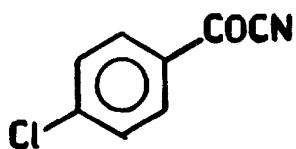


(c)

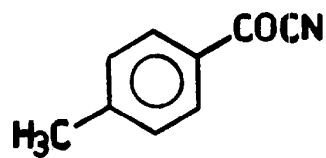


(d)

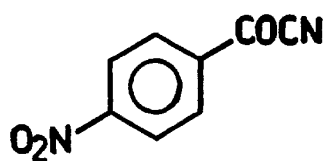
NSZO₄: C 07 C 120/00
 121/76
 121/34
 121/46
 C 07 D 253/06



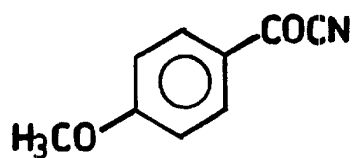
(e)



(f)

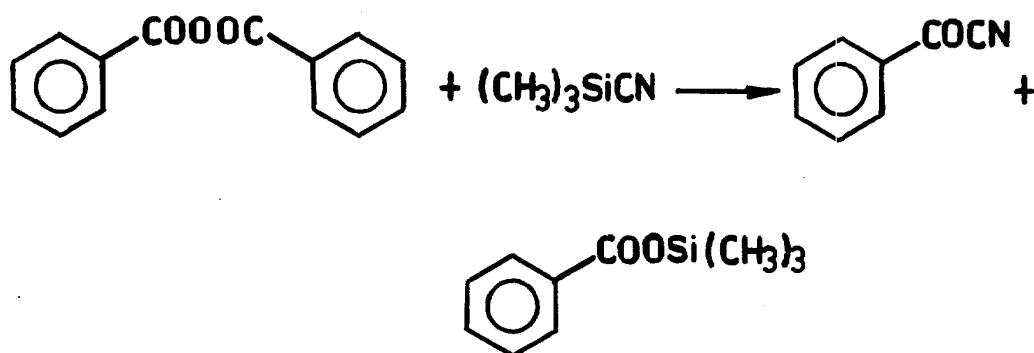


(g)



(h)

A reakcióvázlat



B reakcióvázlat

