

(19) HU  
MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

## SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY **B**

Bejelentés napja : (22) 1981. III. 6. (21) (564/81)

Elsőbbsége : (33) DE (32) 1980. III. 8. (31) (P 30 08 921.5)

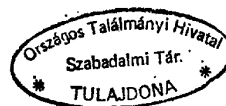
Közzététel napja : (41) (42) 1984. II. 28.

Megjelent : (45) 1987. X. 31.

(11)  
**186405**

Nemzetközi osztályozás :

(51) NSZO<sub>4</sub>  
C 07 D 253/06



Feltalálók : (72)

dr. Bonse Gerhard vegyészmérnök, Köln,  
dr. Blank Heinz Ulrich vegyészmérnök, Odenthal,  
dr. Krätzer Hans vegyészmérnök, Wuppertal,  
DE

Szabadalmaz : (73)

BAYER AG., Leverkusen,  
DE

### (54) Eljárás 4-amino-6-(terc-butil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-on előállítására

#### (57) Kivonat

A találmány tárgya új eljárás a (I) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-on előállítására.

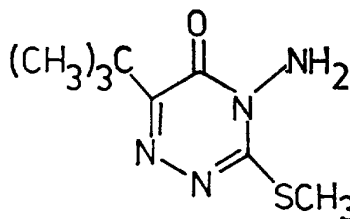
A találmány szerint (II) képletű pivaloil-cianidot (III) általános képletű karbonsavanhidriddel

— R adott esetben szubsztituált 1—8 szénatomos alifás csoport vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport —

erős sav és adott esetben oldószer jelenlétében — 50 és 150 °C közötti hőmérsékleten reagáltatnak, majd a reakcióelegyet vízzel hozzák össze, és a kapott (IV) általános képletű trimetil-piroszölősav-N-acilamidot — R jelentése a fenti — adott esetben (V) képletű szabad trimetil-piroszölősavvá való előzetes elszappanosítás után NH—NH—CS—NH—NH<sub>2</sub> képletű tiokarbohidraziddal — 20 és 150 °C hőmérséklet közötti hőmérsékleten

reagáltatják, majd a kapott (VI) képletű közbenső terméket ismert módon metilezik.

A találmány szerinti megoldással előállított (I) képletű vegyület herbicid hatással rendelkezik.



(1)

A találmány tárgya új eljárás az ismert, herbicid hatású 4-amino-6-(terc-butil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-on előállítására. Az eljárás pivaloil-cianidból indul ki.

Ismeretes, hogy a (I) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-on előállítható pivaloil-cianidból vagy egyéb pivalinsavszármazékokból. Az ismert megoldások szerint azonban a (VI) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-merkaptó-1,2,4-triazin-5-(4H)-on közbelső terméket eltérő módon állítják elő.

A 2 165 554. számú NSZK-beli közrebocsátási irat szerint a (I) általános képletű triazinokat úgy állítják elő, hogy pivaloil-kloridot izonitrilrel reagáltatják, majd a kapott imid-kloridokat hidrolizálva a megfelelő trimetil-piroszölősav-amidhoz jutnak, amelyet tiokarbohidraziddal reagáltatnak, majd a kapott (VI) képletű gyűrűs terméket metilezve állítják elő a (I) általános képletű vegyületet. [Hozam 62—82% a (VI) képletű vegyületre számítva; 49—67% a pivaloil-kloridra számítva.]

A 2 221 771. számú NSZK-beli közrebocsátási irat szerint az (I) képletű triazinon származékokat oly módon lehet előállítani, hogy pivaloil-amidot, például pivaloil-anilidet klórozzák — például tionil-kloriddal —, így a megfelelő pivalimido-kloridot kapják. Ezt a vegyületet fém-cianiddal — például réz(I)-cianiddal vagy hidrogén-cianiddal — adott esetben katalizátor jelenlétében reagáltatják. Ily módon a megfelelő alfa-imino-nitrilt kapják. A kapott vegyületet tiokarbohidraziddal reagáltatva 4-amino-6-(terc-butil)-imino-3-merkaptó-1,2,4-triazinhoz jutnak. Ezt követően a vegyületben levő 5-imino-csoportot hidrolizálva 5-ketocsoportot tartalmazó vegyülethez jutunk, majd a kapott (VI) képletű közbelső terméket ezután metilezik. Hozam 42—57%, a (VI) képletű vegyületre az (I) képletű vegyületre: 35—47% (a pival-anilidre számítva).

Mindkét megoldás igen drága, a hozam nem kielégítő, ezek a megoldások nem alkalmasak nagyipari célokra.

A 2 733 180. számú NSZK-beli közrebocsátási irat szerint a (I) képletű triazinont oly módon állítják elő, hogy pivaloil-cianidot ún. Ritter-féle reakció során terc-butanollal, vagy izobutillénnel kezelve trimetil-piroszölősav-N-(terc-butil)-amidot állítanak elő, majd ezt a vegyületet — adott esetben előzetes elszappanosítás után — szabad trimetil-piroszölősavvá alakítják, amelyet tiokarbohidraziddal a (VI) képletű közbelső terméké ciklizálják. A ciklizált vegyületet ezt követően metilezik. Hozam 51—67% a (VI) képletű vegyületre az (I) képletű vegyületre: 41—51% (a kiindulási anyagként alkalmazott pivaloil-cianidra számítva).

Ez utóbbi megoldás alapvető hátránya, hogy a közbelső termékként keletkező trimetil-piroszölősav-N-(terc-butil)-amid csak igen nehezen alakítható tovább. Ez egyaránt vonatkozik szabad ketosavat eredményező hidrolizisre és tiokarbohidraziddal végzett gyűrűzárási reakcióra.

A trimetil-piroszölősav-N-(terc-butil)-amidnak trimetil-piroszölősavvá való hidrolizisét 5n sósavoldatban 10 óráig, visszafolyató hűtő alatti forralással hajtják végre, ezt követően metilén-kloriddal dolgozzák fel az elegyet, híg vizes nátrium-hidroxid oldat, koncentrált sósav és etilacetát alkalmazásával a hozam mindössze 75%.

Abban az esetben ha az alfa-ketokarbonsav-N-(terc-butil)-amidot előzőleg nem hidrolizálják, hanem ezt a

vegyületet közvetlenül tiokarbohidraziddal reagáltatják, a 4-amino-6-(terc-butil)-3-merkaptó-1,2,4-triazin-5-(4H)-on ciklizációs terméket több órás forralás (2—8 óra) után kapják meg; ez a termék mindössze 72%-os hozammal különíthető el. Saját kísérleteink azt mutatják, hogy az alfa-ketokarbonsav-N-alkil-amidokat tiokarbohidraziddal reagáltatva a 2 165 554. és 2 733 180. számú NSZK-beli közrebocsátási iratok szerint, nem kapható egységes 4-amino-6-(terc-butil)-3-merkaptó-1,2,4-triazin-5-(4H)-on, mert számos melléktermék keletkezik.

Azt tapasztaltuk, hogy pivaloil-cianidból kiindulva — meglepő módon egyszerű megoldással — magas hozammal, nagy tisztaságú (I) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-on-t állíthatunk elő, ha a reakció első lépésében a (II) képletű pivaloil-cianidot (III) általános képletű karbonsavanhidriddel — R jelentése adott esetben szubsztituált alifás—8 szénatomszámú alkilcsoport, vagy adott esetben szubsztituált fenilcsoport —

20 reagáltatunk erős sav és adott esetben oldószer jelenlétében —50 és 150 °C közötti hőmérsékleten, majd a reakcióelegyet ezt követően vízzel keverjük össze. A kapott új (IV) általános képletű trimetil-származékot — R jelentése a fenti — adott esetben előzetesen elszappanosítjuk, majd a kapott (V) képletű trimetil-piroszölősavat tiokarbohidraziddal  $(\text{NH}_2-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-\text{NH}_2)$  —20 és +150 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk, majd a kapott (VI) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-merkaptó-1,2,4-triazin-5-(4H)-on-t a harmadik reakció-  
30 lépésben szokásos módon metilezzük.

A találmány szerinti megoldás első lépése az ismert megoldásokhoz képest új és előnyös, mert egységes reakcióterméket kapunk. A reakció simán megy végbe az új (IV) általános képletű trimetil-piroszölősav-N-acil-amid képződése közben.

Az N-acil-amidok előállítása — nitrileket karbonsavakkal, illetőleg ezek anhidridjeivel katalizátor, így például ásványi savak jelenlétében reagáltatnak — számos alifás és aromás nitril esetében le van írva [Compr. Org. Chem. 2, 539 (1979)]. Ugyanakkor az acil-cianidoknak alfa-ketokarbonsav-N-acil-amidokká való átalakítása eddig nem volt ismeretes.

A találmány szerinti megoldással előállított (IV) általános képletű trimetil-piroszölősav-N-acil-amidnak tiokarbohidraziddal való reakciója enyhe reakciókörülmények között, magas hozammal megy végbe. Igen tiszta (VI) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-merkaptó-1,2,4-triazin-5-(4H)-on-hoz jutunk.

A találmány szerinti megoldás már nem mutatja az ismert megoldások hátrányait, az új megoldással lényegesen egyszerűbben állíthatók elő a (I) képletű herbicid hatású vegyületek.

Az ismert megoldásokhoz viszonyítva (2 003 144., 2 460 889., 2 460 909., 2 648 300. számú NSZK-beli közrebocsátási iratok), amelyekkel a (I) általános képletű hatóanyagokat pivalinsavszármazékokból illetőleg pinakolinból állítják elő, a találmány szerinti megoldás az eljárás lényeges egyszerűsítését jelenti. A pinakolinból kiinduló ismert eljárással szemben további előnyt biztosít az, hogy kiindulási anyagként más vegyületet alkalmazhatunk. Abban az esetben, ha az első eljárási lépésben (III) általános képletű karbonsav-anhidridként ecetsavanhidridet, továbbá erős savként koncentrált kénsvavat alkalmazunk, a kapott (VIa) képletű N-acetil-amid közbelső terméket a második reakciólépésben tio-  
65

karbohidraziddal reagáltatjuk, majd a harmadik reakciólépésben metilezőszerként metil-bromidot alkalmazunk. A találmány szerinti megoldást az A reakcióvázlattal szemléltetjük.

A kiindulási anyagként alkalmazott (II) képletű pivaloil-cianid ismert vegyület, amely előállítható pivaloil-klorid és réz(I)-cianid reagáltatásával [Amer. Chem. Soc. 72, 2793 (1950)].

A kiindulási anyagként alkalmazandó (III) általános képletű karbonsavanhidridek ismertek — a képletben R jelentése célszerűen klórral szubsztituált 1—4 szénatomos alkilcsoport vagy fenilcsoport.

A kiindulási anyagként alkalmazott (III) általános képletű karbonsavanhidridek nagyipari megoldással állíthatók elő, illetőleg ismert eljárással a megfelelő karbonsavakból nyerhetők.

A találmány szerinti megoldáshoz karbonsavanhidridként célszerűen ecetsavanhidridet, propionsavanhidridet, továbbá klór-ecetsavanhidridet alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárás első lépését az alábbi körülmények között végezzük.

Az első reakciólépést erős sav jelenlétében hajtjuk végre. Erős savként szervesetlen savat, például koncentrált kénsav, perklor-sav, salétromsav, foszforsav, továbbá Lewis-savak, mint bór-trifluorid, alumínium-klorid vagy cink-klorid jönnek számításba. Alkalmasak továbbá az alifás és aromás szulfon- vagy foszforsavak, továbbá halogén-alkánkarbonsavak, például a triklór-ecetsav. A műveletet több sav jelenlétében is végezhetjük. Célszerű oxigént tartalmazó savakat, elsősorban koncentrált kénsavat alkalmazni.

A reakcióhőmérséklet a találmány szerinti megoldásnál széles tartományban változtatható. Általában —50 és 150 °C között, célszerűen 0 és 100 °C között dolgozunk. A feldolgozást jeges víz segítségével végezzük.

A reakciót általában normál nyomás mellett játszadjuk le.

Az első eljárási lépésben a reakciót valamely oldószer, illetőleg oldást közvetítő szer jelenlétében vagy ennek hiányában folytatjuk le. Oldást közvetítő szerként bizonyos szerves oldószerek jönnek figyelembe, különösen alkalmas a jégcet, a diklór-metán, továbbá a dialkil-éterek, így a dietil- vagy diizopropil-éter, a diaril-éterek, így például difenil-éter.

A találmány szerinti első lépésben egy mól (II) képletű pivaloil-cianidra 0,5—10 mól — célszerűen 0,8—4 mól — (III) általános képletű karbonsavanhidridet veszünk. Különösen kedvező, ha a pivaloil-cianidot és a (III) általános képletű karbonsavanhidridet 1:1 és 1:2 közötti mólarányban alkalmazzuk.

A találmány szerinti megoldás első lépésénél használt savmennyiség a katalitikus tartománytól a sztöchiometrikus aránynál nagyobb mennyiségig terjedhet. Általában 1 mól (II) képletű pivaloil-cianidra 0,5—10 mól, célszerűen 0,8—8 mól, különösen előnyösen 1—4 mól savat alkalmazunk.

Különösen előnyös, ha a (III) általános képletű karbonsavanhidrid és sav mólaránya 1:2.

A fentiekből adódik, hogy igen kedvező, ha a (II) képletű pivaloil-cianid a (III) általános képletű karbonsavanhidrid és a sav mólaránya 1:1:2 és 1:2:4 között van.

A találmány szerinti eljárás első lépésében úgy járunk el, hogy a savat és a (III) általános képletű karbonsavanhidridet, illetőleg a sav és a (III) általános képletű kar-

bonsavanhidrid és az oldószer elegyét elkészítjük, és ehhez adjuk a (II) képletű pivaloil-cianidot, adott esetben oldószerben feloldva.

A reakcióidő általában 1 és 10 óra között van. A reakcióelegyet a reakció végeztével célszerűen jégre öntjük. A képződött trimetil-piroszölősav-N-acil-amidot szűréssel vagy extrahálással nyerhetjük ki.

Az extraháláskor szóba jöhetnek a vízzel tetszés szerinti mértékben nem elegyedő oldószerek, például éterek, így a dietil-éter vagy a diizopropil-éter; az észterek, például az etil-acetát; ketonok, például a metil-izobutil-keton; a halogénezett szénhidrogének, például a diklór-metán, a klórbenzol vagy a diklór-benzol, továbbá az aromás vegyületek, például a benzol, a toluol, az o-xilol, az etil-benzol, a kumol vagy a nitro-benzol. Célszerűen diklór-metánt alkalmazunk.

Az első reakciólépésben képződött (IV) képletű trimetil-piroszölősav-N-acil-amidot kívánt esetben savas hidrolízissel könnyen elszappanosíthatjuk, így szabad trimetil-piroszölősavat (3,3-dimetil-2-oxo-vajsavat) kapunk.

Az (V) képletű szabad trimetil-piroszölősav átalakítása tiokarbohidrazid segítségével történik; így a (VI) képletű gyűrűs terméket kapjuk. Ez a megoldás ismert (24 60 889 sz. NSZK-beli közrebocsátási irat).

A találmány szerinti vegyület második lépésében az új (IV) képletű trimetil-piroszölősav-N-acil-amidot közvetlenül [azaz anélkül, hogy előzetesen az (V) képletű szabad savat előállítanánk] tiokarbohidraziddal kezelve (VI) képletű vegyületté alakítjuk át. Ezt a műveletet például ásványi sav jelenlétében — célszerűen sósavas-vizes közegben —, illetőleg egy ásványi savat tartalmazó vizes-alkoholos oldatban végezzük.

A reakcióhőmérséklet ennél az eljáráslépésnél széles tartományban változhat. Általában —20 és 150 °C, célszerűen 0 és 100 °C között dolgozunk.

A második eljárási lépésnél a kiindulási anyagokat célszerűen ekvimoláris mennyiségben alkalmazzuk. A (VI) képletű közbenső termék elkülönítése ismert módon történik.

A (VI) képletű közbenső termék a (VI) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-5-oxo-3-tioxo-tetrahidro-1,2,4-(2H,-4H)-triazin tautomér alakban is jelen lehet. Az egyszerűség kedvéért azonban mindkét tautomér számára (VI, illetőleg VIA) a „(VI) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-merkaptó-1,2,4-triazin-5(4H)-on” megjelölést alkalmazzuk.

A 3. reakciólépés ismert módon, úgy megy végbe, hogy a (VI) képletű közbenső terméket metilezőszerrel, például metil-bromiddal vagy metil-jodiddal bázis — pl. nátrium-hidroxid jelenlétében — vizes oldatban 0 és 50 °C hőmérsékleten reagáltatjuk.

A találmány szerinti megoldással előállítható (I) általános képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5-(4H)-on (metribuzin) kiváló herbicid hatást mutat. (17 95 784. számú NSZK-beli szabadalmi leírás.)

A találmány szerinti eljárást az alábbi példák ismeretük részletesebben.

## 1. példa

## a) 1. lépés

(IVa) képletű vegyület előállítása

49,0 g (0,5 mól) koncentrált kénsavhoz szobahőmérsékleten először 25,6 g (0,25 mól) ecetsavanhidridet, majd ezt követően 27,8 g (0,25 mól) pivaloil-cianidot adunk. 4 órás keverés után a reakcióelegyet 150 g jeges vízzel keverjük össze. A kicsapódó reakcióterméket le-  
szűrjük, 100 ml vízzel mossuk és szárítjuk. Ily módon 37,0 g (86,5%-os hozam) trimetil-piroszölősav-N-acetilamidot kapunk, szintelen csillogó lapok formájában. Op.: 82–84 °C. Gázkromatográfiai meghatározással a tisztaság > 98 s%. A következő reakciólépéshez a kapott anyag további tisztítás nélkül felhasználható.

## b) 2. lépés

(VI) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-merkaptó-1,2,4-triazin-5(4H)-on

23,2 g (0,22 mól) tiokarbhidrazidnak 400 ml n sósav oldattal készült oldatához 37,0 g (0,22 mól) trimetil-piroszölősav-N-acetilamidnak 150 ml etanollal készült oldatát csepegtetjük, majd a reakcióelegyet 5 óra hosszat szobahőmérsékleten keverjük. A kicsapódó terméket le-  
szűrjük, vízzel mossuk, majd szárítjuk. 41,2 g (VI) képletű vegyületet kapunk. Op.: 210 °C. Gázkromatográfiai vizsgálat szerint a tisztaság > 99 s%; a hozam 95%.

## c) 3. lépés

(I) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on előállítása

200 g 45 s%-os nátronlúg és 135 g víz elegyéhez keve-  
rés közben 41,2 g (0,206 mól) (VI) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-merkaptó-1,2,4-triazin-5(4H)-on-t adunk. A termék teljes feloldódása után az oldathoz 34,0 g metil-jodidot adagolunk oly módon, hogy közben az elegy belső hőmérséklete 30 °C fölé emelkedjék. Az ada-  
golás befejeződése után az elegyet további 2 óra hosszat keverjük, majd a kicsapódó reakcióterméket le-  
szűrjük, 200 ml vízzel mossuk és szárítjuk. Ily módon 35,6 g (81% hozam) (I) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on-t kapunk. Op.: 123–125 °C.

A 3. lépés szerinti metilezést nagyipari méretben is végezhetjük: ilyen megoldásokat ismert a 27 29 761 sz. NSZK-beli közrebocsátási irat, továbbá a 3 890 317, 3 897 429, 3 905 973, 4 035 364 sz. USA-beli szabadalmi leírás.

## 2. példa

## a) Hidrolízis

## B reakcióvázat

17,1 g (0,1 mól) (IVa) képletű trimetil-piroszölősav-N-acetilamidot 100 ml 5n sósavban oldunk s az oldatot 4 óra hosszat 90 °C-on hőkezeljük. Lehűtés után az ele-

gyet metilén-kloriddal kirázzuk, a metilén-kloridos fázist híg nátrium-hidroxid-oldattal extraháljuk, a lúgos-  
vizes oldatot koncentrált sósavval pH=1-re állítjuk be, majd etil-acetáttal kirázzuk, majd ezt követően az etil-  
acetátos extraktumot bepároljuk. 11,9 g (92% hozam) (V) képletű trimetil-piroszölősavat kapunk. b) A tri-  
metil-piroszölősavnak (IV) képletű triazinonná és (I) képletű vegyületté való átalakítása ismert (24 60 889. és 27 33 180. sz. NSZK-beli közrebocsátási irat).

## Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) képletű 4-amino-6-(terc-butil)-3-(metil-tio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on előállítására, azzal jelle-  
mezve, hogy a (II) képletű pivaloil-cianidot (III) általános képletű karbonsavanhidriddel

R jelentése adott esetben klórral szubsztituált, 1–8  
szénatomos alifás csoport, vagy adott esetben klórral szubsztituált fenilcsoport —

erős sav jelenlétében és adott esetben oldószer jelenlétében —50 és 150 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk, majd a reakcióelegyet vízzel keverjük össze és a kapott (IV) általános képletű trimetil-piroszölősav-N-acetilamidot — R jelentése a fenti — adott esetben (V) képletű szabad trimetil-piroszölősavvá való előzetes elszappanosítás után — az NH<sub>2</sub>—NH—CS—NH—NH<sub>2</sub> képletű tiokarbhidraziddal —20 és 150 °C hőmérsékleten reagáltatjuk, majd a kapott (VI) képletű közbenső terméket ismert módon metilezzük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (II) képletű vegyületet 0 és 100 °C közötti hő-  
mérsékleten reagáltatjuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az első reakciólépésben a (II) képletű pivaloil-cianidot és a (III) általános képletű karbonsavanhidrideket — R jelentése az 1. igénypontban megadott — 1 : (0,5–10), célszerűen 1 : (0,8–4), még előnyösebben 1 : (1–2) molarányban reagáltatjuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az első reakciólépésben a (II) képletű pivaloil-cianidot és a savat 1 : (0,5–10), célszerűen 1 : (0,8–8), még előnyösebben 1 : (1–4) arányban alkalmazzuk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az első reakciólépésben a karbonsavanhidridet és a savat 1 : 2 molarányban alkalmazzuk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az első reakciólépésben a (II) képletű pivaloil-cianidot, a (III) általános képletű karbonsavanhidrideket — R jelentése az 1. igénypontban megadott — és a savat 1 : 1 : 2–1 : 2 : 4 molarányban alkalmazzuk.

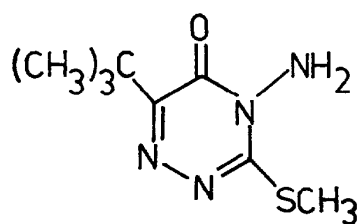
7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az első reakciólépésben karbonsavanhidridként ecetsavanhidridet alkalmazzunk, majd a második reakciólépésben (IVa) képletű trimetil-piroszölősav-N-acetilamidot reagáltatunk.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az 1. reakciólépésben erős savként koncentrált kénsavat alkalmazzunk.

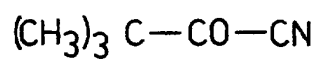
## 2 db rajz

A kiadásért felel: a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója

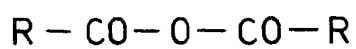
87.2503.66-4 Alföldi Nyomda, Debrecen Felelős vezető: Benkő István vezérigazgató



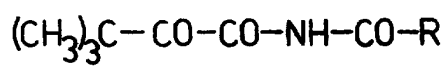
(I)



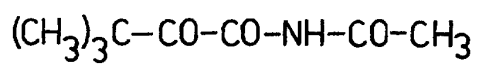
(II)



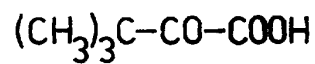
(III)



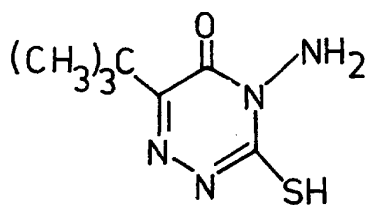
(IV)



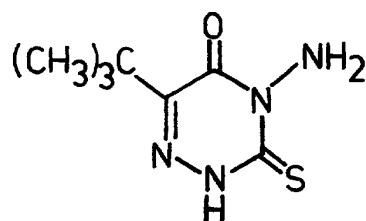
(IVa)



(V)

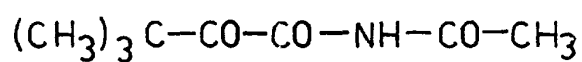
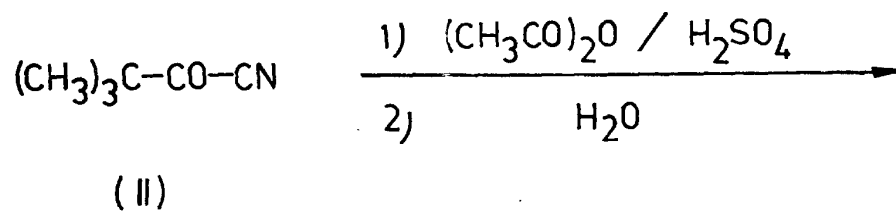


(VI)

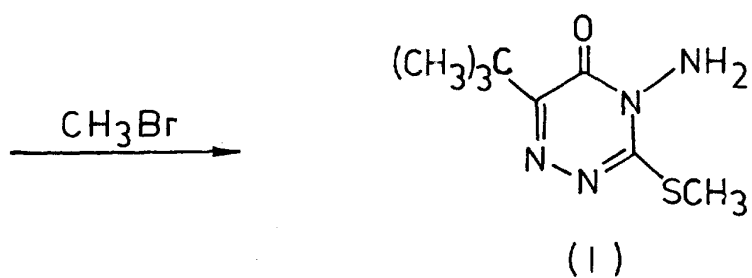
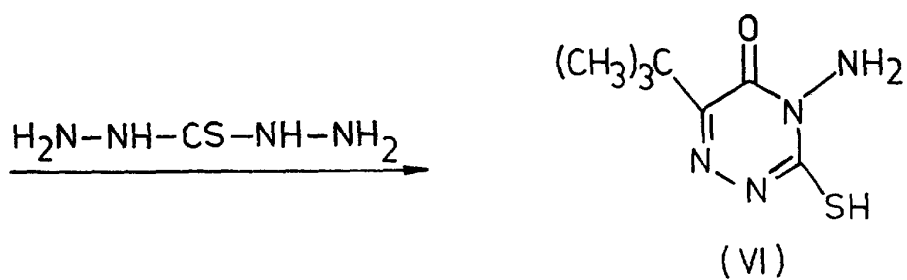


(VIa)

### A reakcióvázlat



(IVa)



### B reakcióvázlat

