

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



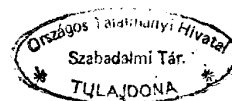
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) (13)
193654 B

(22) A bejelentés napja: 83.09.16. (21) 3216/83
(33) DE:
(32) 82.09.17.
(31) P 32 34 529.1

(51) Int.Cl.
A 01 N 43/84;
C 07 D 498/06



(41) (42) A közzététel napja: 1984.06.28.

(45) Megjelent: 1989.08.28.

(72) Feltalálók:
dr. SCHEINPFLUG Hans, dr. NAUMANN
Klaus, Leverkusen, dr. ROSSLENBROICH
Hans-Jürgen, Langenfeld, dr. PAUL Volker,
Soest, DE

(73) Szabadalmaz:
BAYER AG., Leverkusen, DE

(54) HATÓANYAGKÉNT BENZOXAZINSZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ FUNGICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS BENZOXAZINSZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti készítmények hatóanyagként (I) általános képletű szubsztituált benzoxazinszármazékot tartalmaznak — a képletben

X jelentése oxigén- vagy kénatom,

R¹ jelentése hidrogén-, halogénatom, ciano-, nitro- vagy terc-butilcsoport,

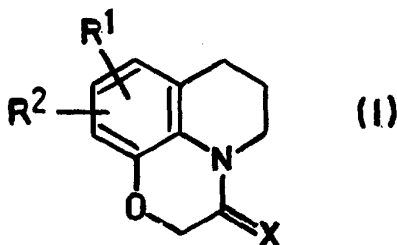
R² jelentése hidrogénatom,

azzal a megkötéssel, hogy ha

X jelentése oxigénatom, akkor R¹ jelentése halogénatom, ciano- vagy nitrocsoport, és ha

X jelentése kénatom, akkor R¹ jelentése hidrogénatom vagy halogénatom.

A találmány szerinti eljárással a fenti készítmények hatóanyagain kívüli, szintén az (I) általános képlettel jellemezhető benzoxazinszármazékok is előállíthatók.



A találmány tárgya hatóanyagként (I) általános képletű benzoxazinszármazékokat tartalmazó fungicid készítmények és eljárás az (I) általános képletű benzoxazinszármazékok előállítására.

Ismeretes, hogy bizonyos szubsztituált, illetőleg szubsztituálatlan benzoxazinszármazékok, mint például a 4,5-trimetilén-benzoxazin-3-on, 6-metil- és 6-etil-4,5-trimetilén-benzoxazin-3-on (4 133 954 számú egyesült államokbeli szabadalmi leírás) fungicid tulajdonságokat mutatnak. E vegyületek hatása különösen alacsony koncentráció értékek és alkalmazási mennyiségek mellett nem minden esetben kielégítő.

Ismeretesek további benzoxazinszármazékok, így például a 6-butil- vagy a 6-acetil-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-on előállítására is (C.R. Acad. Sc. Párizs, Ser. C. 1970, 270, 498—501); azonban nem történik említés arról, hogy ezek a vegyületek növényvédő hatással rendelkezzenek.

Az (I) általános képletben a fungicid készítmény esetében

X jelentése oxigén- vagy kénatom,

R¹ jelentése hidrogén-, halogénatom, ciano-, nitro- vagy terc-butilcsoport,

R² jelentése hidrogénatom,

azzal a megkötéssel, hogy ha

X jelentése oxigénatom, akkor R¹ jelentése halogénatom, ciano- vagy nitrocsoport, és ha

X jelentése kénatom, akkor R¹ jelentése hidrogén- vagy halogénatom.

Az (I) általános képletben az eljárás esetében

X jelentése oxigén- vagy kénatom,

R¹ jelentése hidrogén-, halogénatom, amino-, ciano-, nitrozo-, nitro-, szulfo-, (1—4 szénatomos alkil)-karbonil- vagy 1—5 szénatomos alkilcsoport,

R² jelentése hidrogén-, halogénatom, nitro- vagy 1—5 szénatomos alkilcsoport,

azzal a megkötéssel, hogy ha

X jelentése oxigénatom és R² jelentése hidrogénatom, akkor R¹ jelentése hidrogénatomtól, 6-metil-, 6-etil-, 6-butil- vagy 6-acetil-csoporttól eltérő,

és azzal a további megkötéssel, hogy ha

R² jelentése hidrogénatomtól eltérő, akkor R¹ jelentése megegyezik R² jelentésével.

Az (I) általános képletű benzoxazinszármazékokat oly módon állíthatjuk elő, hogy

a) az X helyében oxigénatomot, R¹ és R² szubsztituensként halogénatomot, nitro-, nitrozo-, szulfo-, 1—6 szénatomos alkilcsoportot, vagy (1—4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot tartalmazó vegyületek előállítására (II) képletű 4,5-trimetilén-benzoxazinont halogénezőszerrerrel, célszerűen bróm-kloriddal vagy jód-kloriddal, nitrálószerrerrel, célszerűen salétromsavval, nitrálószerrerrel, célszerűen salétromsav-

val, szulfonálószerrel, célszerűen kénsavval, alkilezőszerrerrel, célszerűen alkil-kloriddal vagy alkil-bromiddal, vagy alkolnak erős savval képzett elegyével vagy acilezőszerrerrel, célszerűen savkloriddal vagy -bromiddal, adott esetben katalizátor és adott esetben hígítószert jelenlétében reagáltatunk, vagy

b) X helyében oxigénatomot, R₁ és R₂ szubsztituensként halogénatomot, nitro-, nitrozo-, ciano- vagy 1—6 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó vegyületek előállítására valamely (III) általános képletű 8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolint — a képletben R¹ és R² jelentése a fenti — halogén-acetil-halogeniddal, savmegkötőszert és hígítószert jelenlétében ciklizálunk, vagy

c) az X helyében kénatomot tartalmazó vegyületek előállítására az a) vagy b) pont szerint kapott (Ia) általános képletű benzoxazinszármazékokat — a képletben R¹ és R² jelentése a fenti — foszfor-pentaszulfiddal hígítószert jelenlétében reagáltatunk, vagy

d) R₁ helyében aminocsoportot tartalmazó vegyületek előállítására az a), b) vagy c) eljárással kapott (Ic) általános képletű nitro-benzoxazin-származékokat — a képletben X jelentése oxigénatom vagy kénatom, katalizátor, továbbá hígítószert jelenlétében nyomás alatt hidrogénnel redukálunk, vagy

e) R₁ helyében halogénatomot vagy ciano-csoportot tartalmazó vegyületek előállítására a d) pont szerint kapott (Id) általános képletű amino-benzoxazin-származékokat nátrium-nitráttal és ásványi savval hígítószert jelenlétében diazotáljuk, majd az így kapott (Ie) általános képletű diazonium-sókat — a képletben n és X jelentése a fenti és A⁻ jelentése egy erős ásványi sav anionja — nukleofil reagenssel, így célszerűen hidrogén-bromiddal vagy hidrogén-cianiddal hígítószert és katalizátor jelenlétében Sandmeyer reakció körülményei között nitrogénatom leszakításával reagáltatunk.

Ezek az (I) általános képletű szubsztituált benzoxazinszármazékok, kedvező fungicid hatást mutatnak. A találmány szerinti eljárással előállított vegyületek meglepő módon jobb fungicid hatást mutatnak — különösen szisztémikus alkalmazásnál — mint a technika állásában ismert vegyületek. (4 133 954 számú egyesült államokbeli szabadalmi leírás). A találmány szerinti eljárással előállított vegyületek így a technika állását gazdagítják.

Az (I) általános képletű vegyületek közül célszerűen azokat állítjuk elő, ahol a képletben a szubsztituensek jelentése az I. táblázatban megadottal azonos.

I. táblázat

(I) általános képletű vegyületek		
R ¹	R ²	X
6-OCH ₃	H	O
6-OCH ₃	H	S
6-CO-C ₆ H ₅	H	O
6-F	H	O
6-F	H	S
7-F	H	O
7-F	H	S
6-F	8-F	O
6-F	8-F	S
6-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	H	O
6-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	H	S
6-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	8-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	O
6-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	8-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃) ₂	S
6-C ₄ H ₉ (t)	8-C ₄ H ₉ (t)	O
6-C ₄ H ₉ (t)	8-C ₄ H ₉ (t)	S
6-CH ₃	8-CH ₃	O
6-CH ₃	8-CH ₃	S
6-C ₂ H ₅	8-C ₂ H ₅	O
6-C ₂ H ₅	8-C ₂ H ₅	S
6-(CH ₂) ₉ -CH ₃	H	O
6-SCH ₃	H	S

Abban az esetben, ha kiindulási anyagként 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont és klórt használunk, a reakció menetét az A reakcióvázlattal [(a) eljárás] szemléltethetjük.

Abban az esetben, ha kiindulási anyagként 5-klór-8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolint és klór-acetil-kloridot alkalmazunk, a reakció menetét a B reakcióvázlat tünteti fel [(b) eljárás].

Abban az esetben, ha kiindulási anyagként 6-klór-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont és foszfor-pentaszulfidot használunk, a reakció menetét a C reakcióvázlattal mutathatjuk be. [(c) eljárás].

Abban az esetben, ha kiindulási anyagként 7-nitro-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont és hidrogént alkalmazunk [(d) eljárás] a reakció lefutását a D reakcióvázlattal szemléltethetjük.

Amennyiben kiindulási anyagként 7-amino-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont és nátrium-nitritet, valamint sósavat, továbbá réz-cianidot használunk, a reakció menetét a J reakcióvázlat mutatja be [(e) eljárás].

Az a) eljárásnál kiindulási anyagként használt (II) általános képletű 4,5-trimetilén-benzoxazin-3-on ismert vegyület (4133954 számú egyesült államokbeli szabadalmi leírás). Hasonlóképpen ismertek az a) eljárásnál alkalmazott elektrofil reagentek is.

Halogénezőszerként célszerűen klórt, brómot vagy más halogénvegyületet, mint például bróm-kloridot, vagy jód-kloridot hasz-

35 nálunk; nitrálószerként alkalmazhatunk salétromsavat; nitrozálószerként használhatunk salétromossavat, szulfonálószerként szerepelhet kénsav; alkilezőszerként figyelembe jöhet például egy alkil-klorid vagy -bromid, továbbá alkoholoknak valamely erős ásványi savval, így például kénsavval képzett elegye; acilezőszerként alkalmazhatunk savkloridokat vagy -bromidokat; klór-metilezőszerként használhatunk például formaldehidet sósavval elegyítve.

45 Fenti célokra általában ismert vegyületeket alkalmazunk.

A b) eljárásnál kiindulási anyagként alkalmazott 8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolin a (III) általános képlettel írható le.

50 A (III) általános képletű 8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolin-származékok részben ismertek (például Ind. J. Chem. 12 (1974), 252).

55 E vegyületeket oly módon lehet előállítani, ha a megfelelő (IV) általános képletű 8-hidroxi-kinolint — a képletben R¹ és R² jelentése a fenti — ismert módon hidrogénnel és megfelelő katalizátor, így például Raney-

60 -níkkel alkalmazásával, oldószerben mint tetrahidrofuran, 30—180°C közötti hőmérsékleten, adott esetben nyomás alatt, parciálisan hidrogéneznak vagy az (V) általános képletű 8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolint megfelelő elektrofil reagenssel ismert módon, adott

65 esetben hígítószer jelenlétében reagáltatnak,

és ily módon az aromás gyűrűt szubsztituálják.

A (IV) általános képletű szubsztituált 8-hidroxi-kinolin-származékok ismertek (J. Amer. Chem. Soc.: **66**, 1927 (1944)).

Az (V) általános képletű 8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolin-származékok szintén ismertek (Chem. Ber.: **14**, 1368 (1881)).

Az e) eljárásnál kiindulási anyagként alkalmazott HA általános képletű ásványi savak szintén ismertek. Célszerűen sósavat, hidrogén-jodidot, kénsavat, salétomsavat, pérklórsavat vagy tetrafluor-bórsavat alkalmazunk.

Az e) eljárásnál reagensként használt nukleofil vegyületek szintén ismertek.

Célszerűen használhatunk szervesetlen cianidokat, így például nátrium-, kálium- vagy réz-cianidot, szervesetlen halogenideket, így például nátrium- vagy kálium-bromidot, -kloridot vagy -jodidot, valamint egy szervesetlen tetrafluor-borátot, mint például ammónium-tetrafluor-borátot.

A találmány szerinti a) eljárásnál hígítószerként alkalmazhatunk szerves vagy vízes oldószereket, ezek között említjük meg a klórozott szénhidrogéneket, mint például a szén-tetrakloridot, kloroformot vagy diklór-metánt.

Egyes esetekben speciális oldószerek is figyelembe jöhetnek, így például a nitrálásnál és nitrozálásnál jégacetet, az alkilezésnél vagy acilezésnél nitro-benzolt használhatunk.

Az a) eljárásnál célszerűen katalizátort használunk. A nitrálásnál elsősorban réz-nitrátot vagy ecetsavanhidridet használunk. A nitrozálási reakció szintén katalizálható ecetsavanhidrid hozzáadásával. A nitrozálási reakcióhoz katalizátorként alkalmazhatók továbbá gyenge szerves savak, így például ecetsav vagy p-toluolszulfonsav. Az alkilezéshez és az acilezéshez célszerűen Lewis-savakat használunk, mint például cink-dikloridot, ón-tetrakloridot, bór-trifluoridot, alumínium-trikloridot vagy titán-tetrakloridot.

A reakció hőmérsékletét az a) eljárásnál széles tartományban változtathatjuk. A nitrálásnál, nitrozálásnál és a halogénezésnél általában -80 és $+80^{\circ}\text{C}$, célszerűen -40 és $+40^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérsékleten dolgozunk. A szulfonálást, alkilezést és acilezést általában -20 és 120°C , előnyösen $+20$ és 100°C között végezzük.

A találmány szerinti a) eljárásnál 1 mól (II) általános képletű benzoxazin-vegyületre általában 1–2 mól, előnyösen 1–1,5 mól nitráló-, nitrozáló-, szulfonáló-, halogénező-, alkilező- vagy acilezőszert veszünk.

A feldolgozás ismert módon történik.

A b) eljárásnál hígítószerként közömbös szerves oldószerek jöhetnek figyelembe. Ezek közül említjük meg a dipoláros-, aprotikus oldószereket, mint például az acetonnitrilt vagy propionitrilt, továbbá az amidokat, mint a dimetil-formamidot vagy dimetil-acetamidot

vagy N-metil-formanilidet, ezen kívül említjük meg a dimetil-szulfoxidot, szulfolánt továbbá az erősen poláros hexametil-foszforsav-triamidot.

5 A b) eljárást savmegkötő anyagok jelenlétében végezzük; bármely szerves vagy szerves savmegkötő anyag figyelembe jöhet ilyen vonatkozásban. Ezek közül említjük meg az alkáli-karbonátokat, mint például a 10 nátrium-karbonátot, kálium-karbonátot és nátrium-hidrogén-karbonátot, továbbá rövidszénláncú terciér alkil-aminokat, ciklo-alkil-aminokat vagy aril-alkil-aminokat, mint például a trietil-amint, N,N-dimetil-benzil-amint, 15 továbbá a piridint, valamint az 1,4-diazabicyclo(2,2,2)oktánt és az 1,5-diazabicyclo(4,3,0)non-5-ént.

A találmány szerinti b) eljárásnál a reakció hőmérséklete széles tartományban változtatható. Általában 0 és 100°C , előnyösen 10 és 80°C között dolgozunk.

A b) eljárást általában normál nyomáson végezzük.

25 A b) eljárásnál 1 mól (III) általános képletű 8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolinhoz általában 1,0–1,5 mól, célszerűen 1,0–1,2 mól klór-ecetsav-kloridot alkalmazunk.

A találmány szerinti reakciót előnyösen savmegkötő anyag jelenlétében és a fent említett hígítószerek egyikében végezzük. A reakcióelegy feldolgozását és a kapott termék elkülönítését a szokásos módon végezzük.

30 A c) eljárásnál hígítószerként általában közömbös szerves oldószerek alkalmazhatók. Ezek közül említjük meg a klórozott szénhidrogéneket, mint például a szén-tetrakloridot, 35 klór-benzolt, vagy diklór-benzolt.

A c) eljárásnál a reakció hőmérsékletét széles tartományban változtathatjuk. Általában 30 és 150°C között, előnyösen az oldószer forráspontjának hőmérsékletén dolgozunk.

A c) eljárást általában normál nyomáson végezzük.

45 A találmány szerinti c) eljárásnál 1 mól (1a) általános képletű benzoxazinszármazékra előnyösen 0,5 mól foszfor-pentaszulfidot alkalmazunk. A reakcióelegyet 10 percig a kívánt hőmérsékleten kevertetjük, majd a szilárd maradékot dekantáljuk és szokásos módon feldolgozzuk.

50 A d) eljárásnál hígítószerként szintén közömbös szerves oldószereket használunk. Ezek közül említjük meg az alifás vagy aromás szénhidrogéneket, mint benzint, benzolt, toluolt vagy xilolt; a halogénezett szénhidrogéneket, mint metilén-klorid, kloroform, szén-tetraklorid vagy klór-benzolt; az éterek, mint a dietil-éter, dioxán vagy tetrahydrofurán; az észtereket, mint az etil-acetát; az alkoholo- 55 kat, mint a metanol, etanol vagy izopropanol.

A találmány szerinti d) eljárásnál katalizátorként bármely szokásos hidrogénező katalizátor figyelembe jöhet. Célszerűen Raney-nikkelt vagy nemesfém-katalizátorokat, mint 65

például platínát vagy palládiumot használunk; adott esetben a katalizátorokat megfelelő hordozóanyagokra, mint például szénre felvive alkalmazzuk.

A reakció hőmérsékletét a d) eljárásnál széles tartományban változtathatjuk. Általában 20 és 120°C, előnyösen 60 és 100°C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A d) eljárásnál nyomás alatt is dolgozhatunk; általában 1–100 bar, célszerűen 1–80 bar nyomáson dolgozunk.

A találmány szerinti d) eljárásnál 0,1 mól (Ic) általános képletű nitro-benzoxazin-származékra 0,5–5 g, előnyösen 1–3 g hidrogénező katalizátort veszünk. A hidrogénezés, továbbá a feldolgozás, valamint az (Id) általános képletű vegyületek elkülönítése ismert módon történik.

A találmány szerinti e) eljárásnál hígítószerként elsősorban víz alkalmazható.

A találmány szerinti e) eljárásnál adott esetben megfelelő katalizátort is használhatunk; előnyösen egy réz-(I)-só, mint például réz-(I)-cianid vagy réz-(I)-bromid vagy réz-(I)-klorid alkalmazható.

A találmány szerinti e) eljárásnál a reakció hőmérsékletét szintén széles tartományban változtathatjuk; általában 20 és 100°C, előnyösen 40 és 60°C közötti hőmérsékleten dolgozunk.

A találmány szerinti e) eljárásnál 1 mól (Id) általános képletű amino-benzoxazin-származékra, általában 1–1,5 mól, előnyösen 1–1,2 mól nátrium-nitritet, 2–5 mól, előnyösen 2–3 mól ásványi savat, további 1–5 mól, előnyösen 1–3 mól nukleofil reagenst használunk.

A feldolgozás szokásos módon történik.

A találmány szerinti készítmények erős fungicid hatást mutatnak és a fitopatogén gombák irtására alkalmazhatók.

A találmány szerinti fungicid készítményeket az alábbi gombák ellen hasznosíthatjuk a növényvédelemben: Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes.

A találmány szerinti készítményeket a növények jól tolerálják, ezért e készítményeket a szükséges koncentrációban vihetjük fel a növények föld feletti részére, a vetőmagra vagy a talajra.

A találmány szerinti fungicid szereket különösen jó eredménnyel hasznosíthatjuk a növényvédelemben a rizs-megbetegedések leküzdésére, így például a *Pyricularia oryzae* ellen.

A találmány szerinti készítmények alkalmasak a foltosodás, így az almafoltosodás előidézői, az Oomycetesek leküzdésére is.

A találmány szerinti eljárással előállított hatóanyagokat szokásos módon készítménnyé alakíthatjuk, oldatokat, emulziókat, porozószeret, szuszpenziót, port, szóróport, habot, pasztát, oldható port, granulátumot, aeroszolt, szuszpenzió- és emulzió-koncent-

rátumot, vetőmagport, műanyaggal impregnált természetes és szintetikus anyagokat, polimer anyagokkal készült finom kapszulákat, vetőmag-bevonóanyagot, égő rudacsákat, füstpatronokat, füstdózisokat és füstspirálokat, továbbá ULV hideg és meleg por készítményeket.

A készítményeket ismert módot állíthatjuk elő, így a hatóanyagot valamely segédanyaggal, hígítóanyaggal, folyékony oldószerrel, nyomás alatt cseppfolyósítható gázokkal és/vagy szilárd hordozóanyagokkal, adott esetben felületaktív anyagokkal, így emulgeálószerrel és/vagy diszpergálószerrel és/vagy habzástgátló anyagokkal elegyíthetjük. Abban az esetben, ha hígítószerként vizet használunk, oldást elősegítő anyagként használhatunk szerves oldószereket is. Folyékony oldószerként az alábbiak alkalmazhatók: aromás anyagok, így xilol, toluol, vagy alkil-naftalin, klórozott aromás vagy klórozott alifás szénhidrogének, így klór-benzol, klór-etilén, metilén-klorid, alifás szénhidrogének, mint ciklohexán vagy paraffinok, így például kőolaj frakciók, alkoholok, mint butanol vagy glikol, továbbá ezek éter vagy észter származékai, ketonok, így acetón, metil-, etil-keton, metil-izobutil-keton vagy ciklohexanon, erősen poláros oldószerek, mint dimetil-formamid és dimetil-szulfid, továbbá víz. Cseppfolyósított gázalmazállapotú hígítószer, illetőleg hordozóanyagok alatt olyan folyadékokat értünk, amelyek normál hőmérsékleten és nyomáson gázalmazállapotúak, mint például az aeroszol hajtógázok, mint a halogénezett szénhidrogének, továbbá butén, propán, nitrogén, és szén-dioxid. A szilárd hordozóanyagok közül említjük meg, például közúsalékokat, mint kaolin, agyagföld, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit, diatomaföld, továbbá a szervesetlen sózúsalékokat, mint a nagy diszperzitású kovasav, alumínium-oxid, vagy a szilikátok. A granulátumok előállításához szilárd hordozóanyagként alkalmazhatók, például az őrlt és frakcionált természetes kőzetek, így kalcit, márvány, habkő, szepiolit, dolomit, továbbá szervesetlen és szerves lisztekből készült granulátumok, továbbá szerves anyagokból készült granulátumok, így például fűrészporból, kókuszdióból, kukorica-csutkából, a dohánynövény szárából készült granulátumok. Emulgeáló és/vagy habzástgátló szerként az alábbiak alkalmazhatók: nemionos vagy anionos emulgeátorok így például poli(oxi-etilén)-zsírsav-észterek, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-észterek, alkil-szulfonátok, alkil-szulfátok, aril-szulfonátok, továbbá fehérje-hidrolizátum.

Diszpergálószerként az alábbiak alkalmazhatók: például a ligninszulfid-lúg, továbbá a metil-cellulóz.

A készítményekben kötőanyagként karboxi-metil-cellulóz, természetes vagy szintetikus porszerű anyagok, szemcsés vagy látex alakú polimerek, így gumiarábikum, poli-

(vinil-alkohol), poli(vinil-acetát) alkalmazható.

A készítményekhez festékként használhatunk szervetlen pigmenteket, így például vas-oxidot, titán-oxidot, ferrocian-kéket, továbbá szerves színezékeket, mint alizant, azo-fém-ftalocianin-színezékeket továbbá nyomelemeket, mint vas-, mangán-, ón-, réz-, kobalt-, molibdén- vagy cinksókat.

A készítmények általában 0,1—95 tömeg% hatóanyagot, célszerűen 0,5—90 tömeg% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerinti készítmények egyéb hatásos anyagokkal, így fungicid, baktericid, inszekticid, akaricid, nematocid, herbicid, madárriasztó anyagokkal, növekedésszabályozó anyagokkal, növényi tápanyagokkal és a talajstruktúrát javító anyagokkal is összekeverhetők.

A találmány szerinti készítményeket önmagukban vagy azokból készült hígítások, így oldatok, emulziók, szuszpenziók, porok, paszták, granulátumok formájában vihetjük fel. Az alkalmazást szokásos módon végezzük, így például öntözéssel, merítéssel, permetezéssel, felfújással, ködképzéssel, porzással, elgőzölgötéssel, injektálással, iszapolással, kenéssel, szórással, száraz és nedves pácolással, iszapos és vizes pácolással, vagy inkrusztálással.

A növények kezelésénél a hatóanyag koncentrációja széles tartományban változhat. A koncentráció általában 1 és 0,0001 tömeg%, célszerűen 0,5 és 0,001 tömeg% között van.

A vetőmag kezelésénél a felvitt hatóanyag mennyisége 19 g vetőmagra számítva 0,001—50 g, előnyösen 0,01—10 g.

A talaj kezelésénél a hatóanyag koncentrációja a készítményben 0,00001—0,1, célszerűen 0,0001—0,02 tömeg% között van.

A találmány szerinti megoldást az alábbi példák szemléltetik.

Előállítási példák

1. példa

(1) képletű vegyület előállítása

[a] eljárás]

18,9 g (0,1 mól) 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont 250 ml szén-tetrakloridban oldunk, majd az oldathoz 0°C hőmérsékleten keverés közben 7,1 g (0,1 mól) brómnak 50 ml szén-tetrakloriddal készült oldatához csepegtetjük.

A reakcióelegyet a sósav fejlődés végéig (mintegy 6 óra) 60°C hőmérsékleten kevertetjük, lehűtés után szűrjük, majd vákuumban betöményítjük. A visszamaradó olajat éterben eldörzsölve kristályosítjuk. Szűrés és szárítás után 12 g (53%-os hozam) 6-brom-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk. Olvadáspont: 133°C.

2. példa

(2) képletű vegyület előállítása

[a] eljárás]

18,9 g (0,1 mól) 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont 250 ml diklór-metánban oldunk,

6

majd ehhez az oldathoz —78°C hőmérsékleten 18,6 g (0,1 mól) jód-kloridnak 10 ml diklór-metánnal készült oldatát csepegtetjük.

A hozzáadás befejezése után a reakcióelegyet szobahőmérsékletre felmelegítjük, az oldószert vákuumban ledesztilláljuk, a kristályos folyadékot hideg etanollal mossuk. Szárítás után 12,7 g (40%) 6-jód-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk.

10 Olvadáspont: 191°C.

3. példa

(3) képletű vegyület

[a] eljárás]

15 18,9 g (0,1 mól) 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont 200 ml jégecet és 20 g (0,1 mól) ecetsavanhidrid elegyében oldunk, majd az oldathoz 10°C hőmérsékleten, keverés közben 10 g (0,1 mól) 66%-os salétromsavat csepegtetünk. A reakcióelegyet 2 óra hosszat 20—25°C hőmérsékleten kevertetjük, ezt követően 100 ml vízzel meghígítjuk, majd összesen 600 ml diklór-metánnal többször extraháljuk. Az egyesített szerves extraktumokat nátrium-szulfáttal szárítjuk, vákuumban bepároljuk. A visszamaradó barna olajat éterrel eldörzsölve kristályosítjuk, amikor is sárga kristályok keletkeznek. Így módon 19 g (80%) 7-nitro-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk.

Olvadáspont: 103—105°C.

4. példa

(4) képletű vegyület előállítása

[a] eljárás]

35 18,9 g (0,1 mól) 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont, 20 g (0,1 mól) ecetsavanhidridet és 17,2 g (0,1 mól) p-toluol-szulfonsavat 200 ml etil-acetátban oldunk, majd ehhez az oldathoz 10°C hőmérsékleten keverés közben kisebb adagokban 10 g (0,15 mól) nátrium-nitritet adunk.

A reakció befejeződése után (mintegy 2 óra) 200 ml vizet adunk az elegyhez, majd diklór-metánnal többször kirázzuk. Az egyesített szerves extraktumokat nátrium-szulfáttal szárítjuk, majd vákuumban betöményítjük. A visszamaradó terméket ciklohexánból át-kristályosítjuk. 8,7 g (40%-os hozam) 6-nitro-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk viszkózus olaj formájában.

¹H-NMR (δ ppm): 7,7 (m, 2H), 4,75 (s, 2H), 3,95 (t, 2H), 2,95 (t, 2H), 2,0 (kvintett, 2H).

55

5. példa

(5) képletű vegyület előállítása

[a] eljárás]

60 18,9 g (0,1 mól) 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont és 22,3 g (0,3 mól) terc-butanol elegyét 80°C hőmérsékleten keverés és csepegtetés közben 9,8 g (0,1 mól) koncentrált kén-savval reagáltatunk.

A reakcióelegyet a hozzáadás befejezése után 10 óra hosszat visszafolyató hűtő alkalmazásával forraljuk. A lehűlt reakcióelegy

65

feldolgozásánál az elegyet nátrium-hidroxiddal meglúgosítjuk, majd éterrel többször extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat nátrium-szulfáttal szárítjuk, majd vákuumban bepároljuk. 22 g (90%-os hozam) 6-(terc-butil)-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk.

Olvadáspont: 77°C

6. példa

(6) képletű vegyület előállítása

[a] eljárás]

18,9 g (0,1 mól) 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont és 33,3 g (0,25 mól) alumínium-trikloridot 200 ml nitro-benzolban oldunk, majd az oldathoz 10°C hőmérsékleten keverés közben 40,5 g (0,3 mól) izopropil-bromidot csepegtetünk.

A reakcióelegyet ezután jégre öntjük, a szerves fázist elkülönítjük, vízzel többször mossuk, nátrium-szulfáttal szárítjuk. Az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk, a maradékot ciklohexánból átkristályosítjuk. 12,3 g (45%-os hozam) 6,8-diizopropil-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk színtelen kristályok formájában.

Olvadáspont: 71°C

7. példa

(7) képletű vegyület

[a] eljárás]

18,9 g (0,1 mól) 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont és 33,3 g (0,25 mól) alumínium-trikloridot 200 ml nitro-benzolban oldunk, majd az oldathoz 0°C hőmérsékleten 7,9 g (0,1 mól) acetyl-kloridot csepegtetünk.

A feldolgozásnál az elegyet jégre öntjük, diklór-metánnal többször extraháljuk. Az egyesített szerves extraktumokat vízzel mossuk, nátrium-szulfáttal szárítjuk, vákuumban betöményítjük. 15 g (65%) 6-acetyl-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk színtelen kristályok formájában.

Olvadáspont: 153–154°C.

8. példa

(8) képletű vegyület

[b] eljárás]

22 g (0,1 mól) 5-klór-8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolin-hidrokloridot, 11,3 g (0,1 mól) klór-acetyl-kloridot és 41,4 g (0,3 mól) kálium-karbonátot 300 ml acetonnitril 5 óra hosszat visszafolyató hűtő alkalmazásával forralunk. A reakcióelegyet lehűtjük, szűrjük, a szűrletet vákuumban betöményítjük; a termék ekkor kikristályosodik. 19 g (85%) 6-klór-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk.

Olvadáspont: 98°C.

Kiindulási vegyület előállítása

(III-1) képletű vegyület előállítása

14,9 g (0,1 mól) 8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolint 100 ml diklór-metánban oldunk, az oldathoz –78°C hőmérsékleten 7,1 g (0,1 mól) klórt vezetünk.

Az elegyet hagyjuk szobahőmérsékletre felmelegedni, ezután 10 percig aktív szénnel kevertetjük, szűrjük, majd vákuumban betöményítjük. Ily módon 16,5 g (75%-os hozam) 5-klór-8-hidroxi-1,2,3,4-tetrahidro-kinolint kapunk.

9. példa

(9) képletű vegyület előállítása

[c] eljárás]

18,9 g (0,1 mól) 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont 200 ml klór-benzolban oldunk, majd keverés közben részletekben 11,1 g (0,05 mól) foszfor-pentaszulfidot adunk hozzá.

Az elegyet visszafolyató hűtő alkalmazásával 10 percig forraljuk, majd hagyjuk lehűlni, dekantálással az oldhatatlan maradékot eltávolítjuk. Az oldószer ledesztillálása után 19,5 g (95%-os hozam) 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk.

Olvadáspont: 103°C.

10. példa

(10) képletű vegyület előállítása

[d] eljárás]

5,8 g (0,025 mól) 7-nitro-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont 50 ml tetrahidrofuranban oldunk, majd az oldathoz 1 g Raney-nikkel adunk, ezután az elegyet 2 óra hosszat 80 bar nyomáson 60°C hőmérsékleten hidrogénezünk.

A reakció befejeződése után a katalizátort leszűrjük, az oldószeret vákuumban lepároljuk, a visszamaradó kristályos szuszpenziót 100 ml éterrel felforraljuk, a lehűlés után leszűrjük, és szárítjuk. 3,3 g (64%) 7-amino-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk.

Olvadáspont: 170°C

11. példa

(11) képletű vegyület

[e] eljárás]

20,4 g (0,1 mól) 7-amino-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont 50 ml (0,3 mól) 50%-os hidrogén-bromiddal és 6,9 g (0,1 mól) nátrium-nitrittel elegyítünk. A reakcióelegyet 0°C hőmérsékleten 14,3 g (0,1 mól) réz-(I)-bromidnak és 10,3 g (0,1 mól) nátrium-bromidnak 50 ml vízzel készült oldatához csepegtetjük. Az elegyet a gázfejlődés befejeztéig melegítjük. A lehűtés után az elegyet diklór-metánnal többször extraháljuk, az egyesített szerves fázisokat nátrium-szulfáttal szárítjuk, az oldószeret vákuumban ledesztilláljuk, a kapott szilárd anyagot ciklohexánból átkristályosítjuk.

13,4 g (50%-os hozam) 7-bróm-4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont kapunk sárga kristályok formájában.

Olvadáspont: 168°C.

A fentiek szerint eljárva állíthatjuk elő a II. táblázatban felsorolt (I) általános képletű vegyületeket.

II. táblázat

(I) általános képletű vegyületek

Példa száma		Fizikai jellemzők
12	(12) képletű vegyület	Op: 152 °C - 156 °C
13	(13) képletű vegyület	IR: 2,200 cm ⁻¹ (CN-sáv) Op: 147 ° - 149 °C
14	(14) képletű vegyület	Op: 104 °C
15	(15) képletű vegyület	Op: 132 °C
16	(16) képletű vegyület	Op: 169° - 172 °C
17	(17) képletű vegyület	Op: 142° - 146 °C
18	(18) képletű vegyület	Op: > 280 °C
19	(19) képletű vegyület	Op: 162° - 168 °C
20	(20) képletű vegyület	¹ H-MMR (δ' ppm-ben): 6,7 (d, 1H); 6,3 (d, 1H); 4,65 (s, 2H); 3,85 (t, 2H); 3,4 (s', 2H); 2,55 (t, 2H); 2,0 (kvintett, 2H)
21	(21) képletű vegyület	Op: 193° - 194 °C
22	(22) képletű vegyület	Op: 191° - 193 °C
23	(23) képletű vegyület	Op: 90° - 110 °C
24	(24) képletű vegyület	Op: 169° - 173 °C
25	(25) képletű vegyület	Olaj
26	(26) képletű vegyület	Olaj

Alkalmazási példák

A biológiai vizsgálatokhoz összehasonlító anyagként az (A) képletű ismert 4,5-trimetilén-1,4-benzoxazin-3-ont, valamint a szintén ismert (B) képletű etil-származékot használjuk.

A példa

Pyricularia-vizsgálat (rizs) /szisztémikus hatás

Oldószer: 12,5 tömegrész acetone

Emulgeátor: 0,3 tömegrész alkil-aril-poliglikol-éter

1 tömegrész találmány szerinti eljárással előállított vegyületet fent megadott mennyiségű oldószerrel elegyítjük, majd a kapott kon-

centrátumot az A táblázat szerint vízzel és fent megadott emulgeátorral hígítjuk.

A szisztémikus hatás vizsgálatánál 40 ml permetlét viszünk fel fiatal rizspalántákkal beültetett földre. 7 nappal a kezelés után a palántákat *Pyricularia oryzae* vizes spóraszuszpenziójával fertőzzük. Ezt követően a növényeket 25°C hőmérsékletű 100% relatív nedvességtartalmú növényházban tároljuk.

4 nappal a fertőzést követően végezzük az értékelést.

A találmány szerinti 1., 3., 8. előállítási példák vegyületei lényegesen jobb hatást mutatnak, mint a technika állásából ismert vegyület. A számszerű eredményeket az A táblázat tünteti fel.

A Táblázat

Pyricularia-vizsgálat (szisztémikus/rizs)

Vizsgált vegyület	Felhasznált hatóanyag mennyisége mg/100 ml	Fertőzés %-ban a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva
(A) képletű ismert vegyület	100	25
1. példa szerinti vegyület	100	0
3. példa szerinti vegyület	100	13
8. példa szerinti vegyület	100	0

B példa

Pyricularia-vizsgálat (rizs)/védőhatás
Oldószer: 12,5 tömegrész acetone

Emulgeátor: 0,3 tömegrész alkil-aril-poli-glikol-éter

1 tömegrész hatóanyagot fent megadott mennyiségű oldószerrel elegyítünk, majd a koncentrátumot vízzel és a fenti emulgeátorral a B táblázat szerinti mértékben meghígítjuk.

A védőhatás ellenőrzésénél fiatal rizspalántákat fenti készítménnyel harmatnedvesre bepermetezünk. A permetlé leszáradása után

a növényeket *Pyricularia oryzae* vizes spóraszuszpenziójával fertőzzük, ezt követően a növényeket 100% nedvességtartalmú és 25°C hőmérsékletű növényházba állítjuk.

25 4 nappal a fertőzést követően végezzük az értékelést.

30 A találmány szerinti 1., 3., 8. előállítási példák vegyületei lényegesen jobb hatást mutatnak, mint a technika állásából ismert vegyületek. A számszerű eredményeket a B táblázat foglalja össze.

B táblázat

Pyricularia-vizsgálat (védőhatás/rizs)

Vizsgált vegyületek	Hatóanyag koncentráció %-ban	Fertőzés %-ban a kezeletlen kontrollhoz képest
1. példa szerinti vegyület	0,025	0
3. példa szerinti vegyület	0,025	0
8. példa szerinti vegyület	0,025	0
(A) képletű ismert vegyület	0,005	25
13. példa szerinti vegyület	0,005	10
2. példa szerinti vegyület	0,005	0
9. példa szerinti vegyület	0,005	10
15. példa szerinti vegyület	0,005	11
14. példa szerinti vegyület	0,005	0
1. példa szerinti vegyület	0,005	0
8. példa szerinti vegyület	0,005	0
(B) képletű ismert vegyület	0,0025	30

B táblázat (folyt.)

Vizsgált vegyületek	Hatóanyag koncentráció %-ban	Fertőzés %-ban a kezeletlen kontrollhoz képest
8. példa szerinti vegyület	0,0025	0
(A) képletű ismert vegyület	50 ppm	25
5. példa szerinti vegyület	50 ppm	10

Formálási példák**1. példa****Porozószer**

0,5 tömegrész 1. példa szerint előállított hatóanyagot 99,5 tömegrész természetes közetlisszel elegyítünk és porfinomságúra őrölünk. Az így kapott készítményt a növényekre, illetőleg ezek életterére felszórjuk.

2. példa**Szórópor** (diszpergálható porkészítmény)**Szilárd hatóanyag formálása**

50 tömegrész 12. példa szerint előállított hatóanyagot 1 tömegrész dibutil-naftalinszulfonáttal, 4 tömegrész ligninszulfonáttal, 8 tömegrész nagydiszperzítású kovasavval továbbá 37 tömegrész természetes közetlisszel elegyítünk, majd az elegyet finom porrá őröljük. Felhasználás előtt a készítményt vízzel kívánt mértékben meghígítjuk.

3. példa**Emulgeálható koncentrátum**

25 tömegrész 25. példa szerint előállított hatóanyagot 55 tömegrész xilol és 10 tömegrész ciklohexanon elegyében feloldunk. Ezután emulgeátorként 10 tömegrész dodecilbenzol-szulfonsav-kalcium és nonilfenol-poliglikol-éter tartalmú elegyet adunk hozzá. Felhasználás előtt az emulgeálható koncentrátumot kívánt mértékben vízzel meghígítjuk.

4. példa**Granulátum előállítása****Szilárd hatóanyag formálása**

91 tömegrész 0,5—1,0 mm szemcseméretű homokot 2 tömegrész orsóolajjal, majd ezután 7 tömegrész finomra őrölt hatóanyag eleggyel keverünk össze; ez utóbbi 75 tömegrész 5 példa szerint előállított hatóanyagot és 25 tömegrész természetes közetlisszel tartalmaz. Az elegyet mindaddig kevertetjük, amíg egyenletes, könnyen gördülő, nem porzó granulátumot nem kapunk. A kapott granulátumot a növényekre és ezek életterére kívánt mennyiségben felhordjuk.

5. példa

90 tömegrész 6. példa szerint előállított hatóanyaghoz 3 tömegrész poli(etilén-oxid)

10

emulgeátort adunk; az elegyet melegen 7 tömegrész aromás ásványolajfrakcióban oldjuk. Ezt az oldatot ULV eljárással a kezelendő területre permetezzük.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

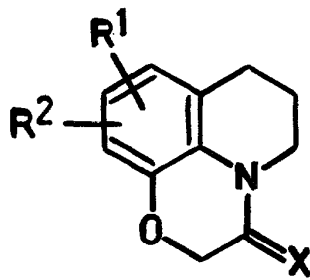
- 25 1. Fungicid készítmény, amelyben szilárd hígítóanyagként célszerűen közetzúzalék vagy porított kovasav, folyékony hígítószerként célszerűen xilol és ciklohexanon és adott esetben felületaktív anyagként célszerűen poli(etilén-oxid) vagy dodecil-benzolszulfon-kalciumsó vagy nonil-fenol-poliglikol-éter van, *azzal jellemezve*, hogy a készítmény hatóanyagként 0,5—90 tömeg%-ban valamely (I) általános képletű szubsztituált benzoxazinszármazékot — a képletben
- 30 X jelentése oxigén- vagy kénatom, R¹ jelentése hidrogén-, halogénatom, ciano-, nitro- vagy terc-butil-csoport, R² jelentése hidrogénatom, *azzal a megkötéssel*, hogy ha
- 40 X jelentése oxigénatom, akkor R¹ jelentése halogénatom, ciano- vagy nitrocsoport, és ha
- 45 X jelentése kénatom, akkor R¹ jelentése hidrogén- vagy halogénatom — tartalmaz.
2. Eljárás az (I) általános képletű szubsztituált benzoxazinszármazékok előállítására — a képletben
- 50 X jelentése oxigén- vagy kénatom, R¹ jelentése hidrogén-, halogénatom, amino-, ciano-, nitrozo-, nitro-, szulfo-, (1—4 szénatomos alkil)-karbonil- vagy 1—5 szénatomos alkilcsoport,
- 55 R² jelentése hidrogén-, halogénatom, nitro- vagy 1—5 szénatomos alkilcsoport, *azzal a megkötéssel*, hogy ha
- 60 X jelentése oxigénatom és R² jelentése hidrogénatom, akkor R¹ jelentése hidrogénatomtól, 6-metil-, 6-etil-, 6-butil- vagy 6-acetil-csoporttól eltérő, és *azzal a további megkötéssel*, hogy ha
- 65 R² jelentése hidrogénatomtól eltérő, akkor R¹ jelentése megegyezik R² jelentésével — *azzal jellemezve*, hogy
- a) az X helyében oxigénatomot, R¹ és R² szubsztituensként halogénatomot, nitro-,

- nitrozo-, szulfo-, 1—6 szénatomos alkil-csoportot, vagy (1—4 szénatomos alkil)-karbonil-csoportot tartalmazó vegyületek előállítására (II) képletű 4,5-trimetilén-benzoxazinont halogénezőszerezrel, célszerűen bróm-kloriddal vagy jód-kloriddal, nitrálószerezrel, célszerűen salétromsavval, nitrozálószerezrel, célszerűen salétromsavval, szulfonálószerezrel, célszerűen kén-savval, alkilezőszerezrel, célszerűen alkil-kloriddal vagy alkil-bromiddal, vagy alkoholnak erős savval képzett elegyének vagy acilezőszerezrel, célszerűen savkloriddal vagy -bromiddal, adott esetben katalizátor és adott esetben hígítószer jelenlétében reagáltatunk, vagy
- b) X helyében oxigénatomot, R_1 és R_2 szubsztituensként halogénatomot, nitro-, nitrozo-, ciano- vagy 1—6 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó vegyületek előállítására valamely (III) általános képletű 8-hidroxí-1,2,3,4-tetrahidro-kinolint — a képletben R^1 és R^2 jelentése a fenti — halogén-acetil-halogeniddel, savmegkötőszerez és hígítószer jelenlétében ciklizálunk, vagy
- c) az X helyében kénatomot tartalmazó vegyületek előállítására az a) vagy b) pont szerint kapott (Ia) általános képletű benz-

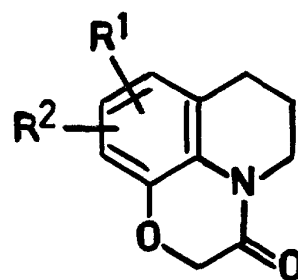
- oxazinonszármazékokat — a képletben R^1 és R^2 jelentése a fenti — foszfor-penta-szulfiddal hígítószer jelenlétében reagáltatunk, vagy
- 5 d) R_1 helyében aminocsoportot tartalmazó vegyületek előállítására az a), b) vagy c) eljárással kapott (Ic) általános képletű nitro-benzoxazin-származékokat — a képletben X jelentése oxigénatom vagy kénatom, katalizátor, továbbá hígítószer jelenlétében nyomás alatt hidrogénnel redukálunk, vagy
- 10 e) R_1 helyében halogénatomot vagy cianocsoportot tartalmazó vegyületek előállítására a d) pont szerint kapott (Id) általános képletű amino-benzoxazin-származékokat nátrium-nitrítel és ásványi savval hígítószer jelenlétében diazotáljuk, majd az így kapott (Ie) általános képletű diazonium-sókat — a képletben n és X jelentése a fenti és $A^{\oplus}$ jelentése egy erős ásványi sav anionja — nukleofil reagenssel, így célszerűen hidrogén-bromiddal vagy hidrogén-cianiddal hígítószer és katalizátor jelenlétében Sandmeyer reakció körülményei között nitrogénatom leszakításával reagáltatunk.
- 15
- 20
- 25

7 lap rajz képletekkel

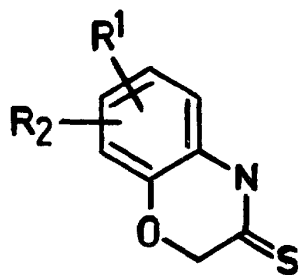
Int.Cl. A 01 N 43/84; C 07 D 498/06



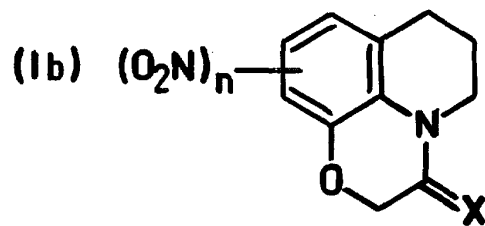
(I)



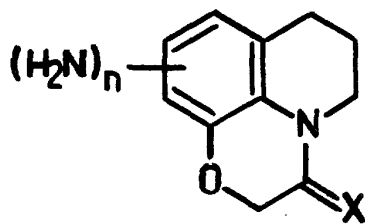
(I a)



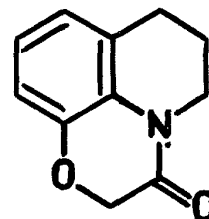
(I b)



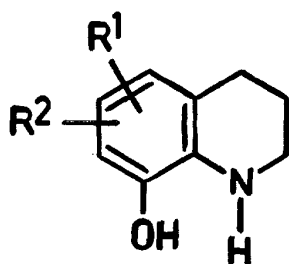
(I c)



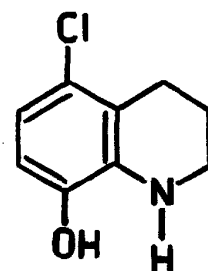
(I d)



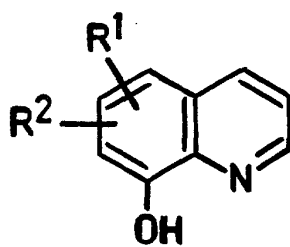
(II)



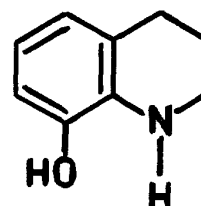
(III)



(III-1)

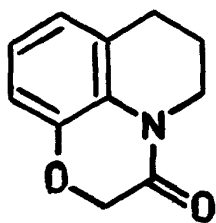


(IV)

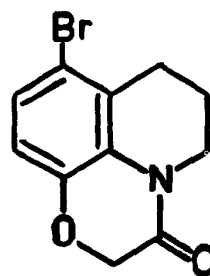


(V)

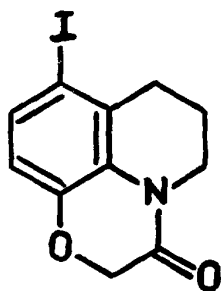
Int.Cl. A 01 N 43/84; C 07 D 498/06



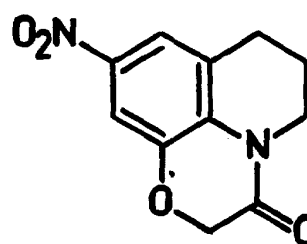
(A)



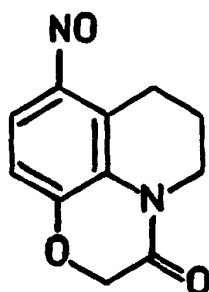
(1)



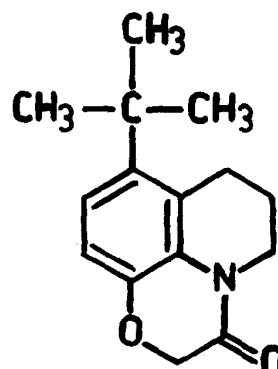
(2)



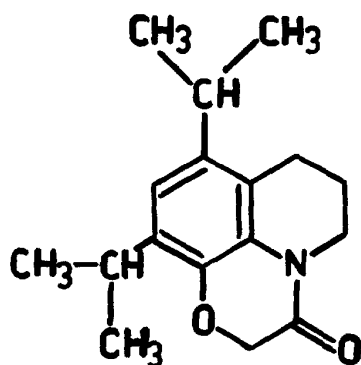
(3)



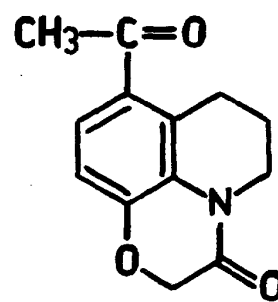
(4)



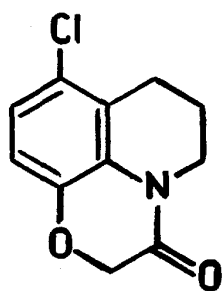
(5)



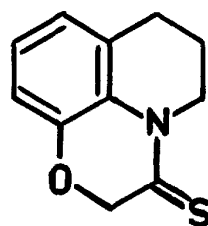
(6)



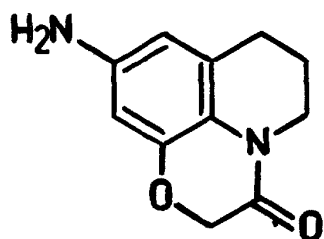
(7)

Int.Cl₄ A 01 N 43/84; C 07 D 498/06

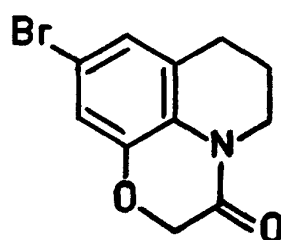
(8)



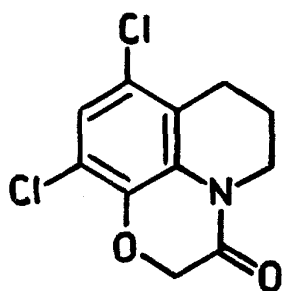
(9)



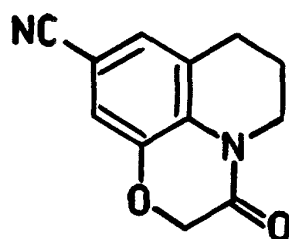
(10)



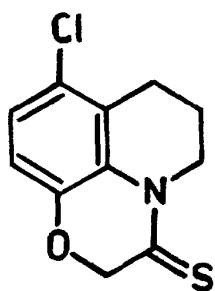
(11)



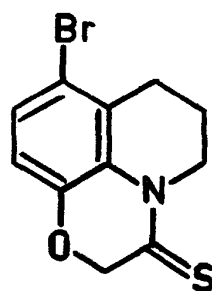
(12)



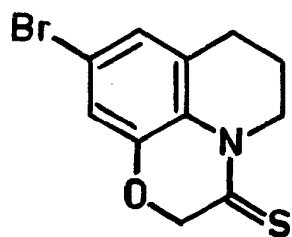
(13)



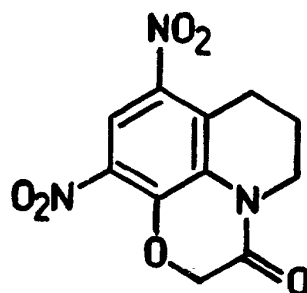
(14)



(15)

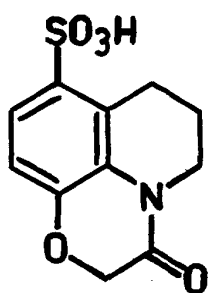


(16)

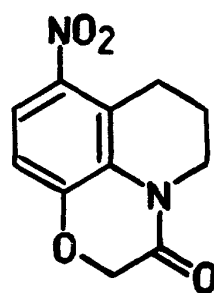


(17)

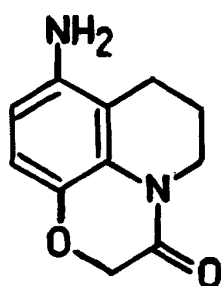
Int.Cl. A 01 N 43/84; C 07 D 498/06



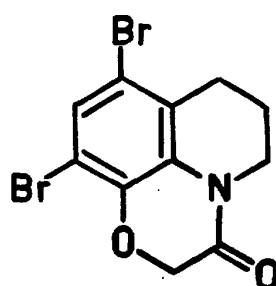
(18)



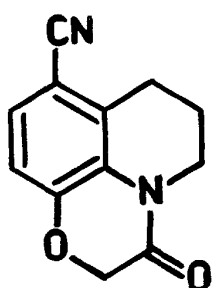
(19)



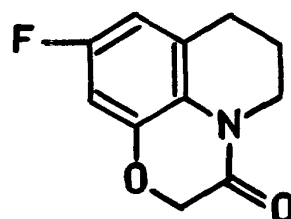
(20)



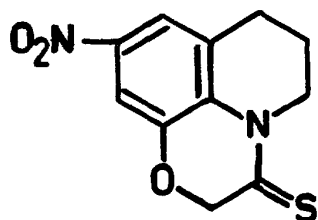
(21)



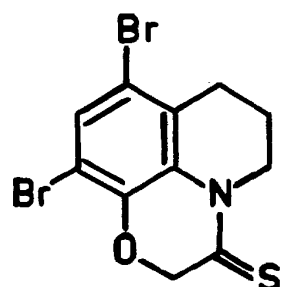
(22)



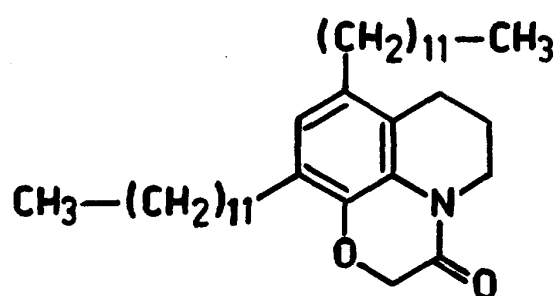
(23)



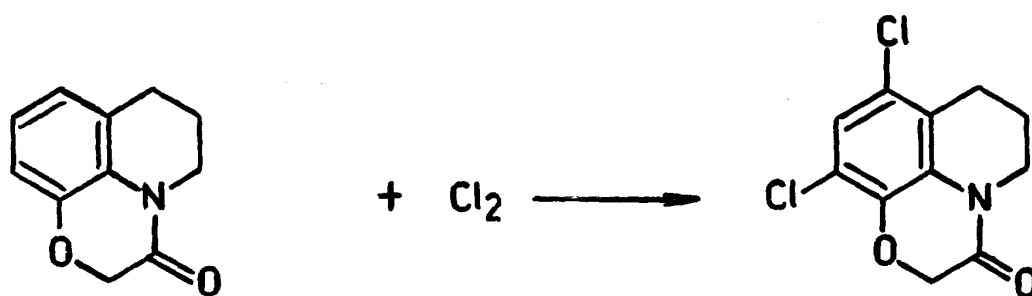
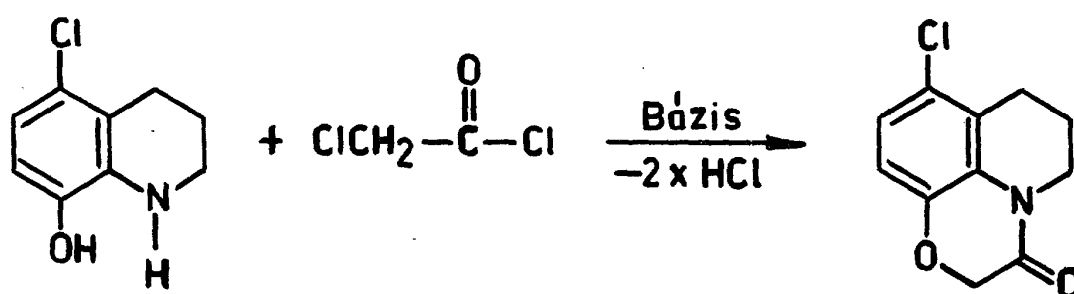
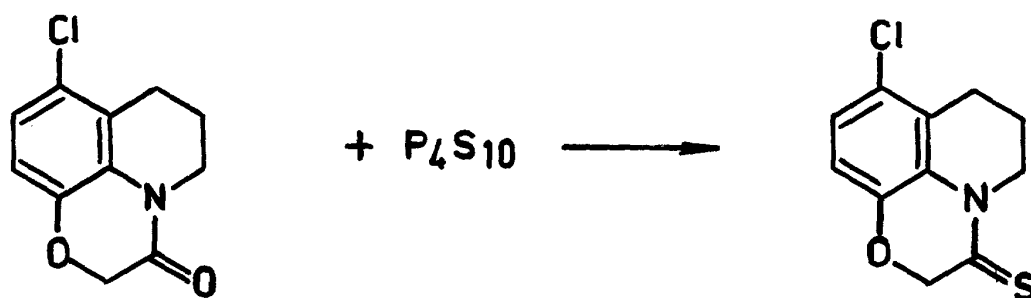
(24)



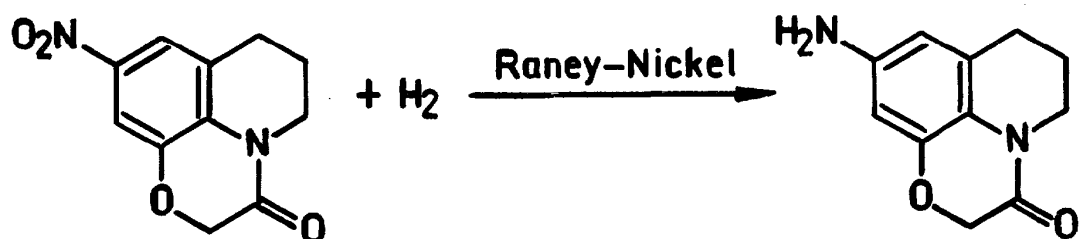
(25)



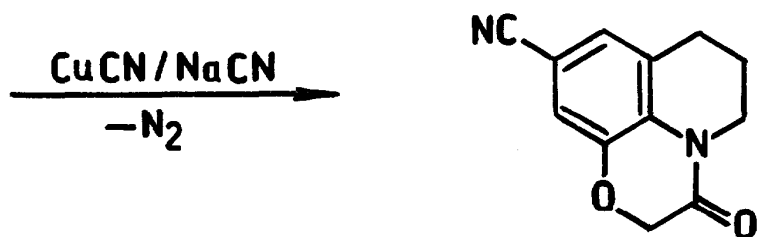
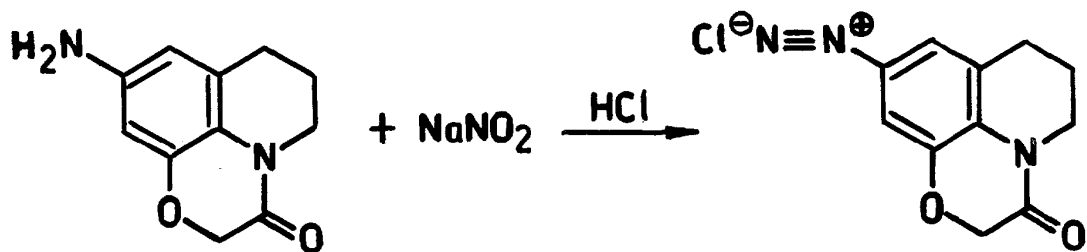
(26)

Int.Cl₄ A 01 N 43/84; C 07 D 498/06**A reakcióvázlat****B reakcióvázlat****C reakcióvázlat**

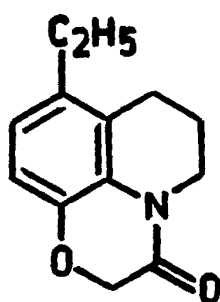
D reakcióvázlat



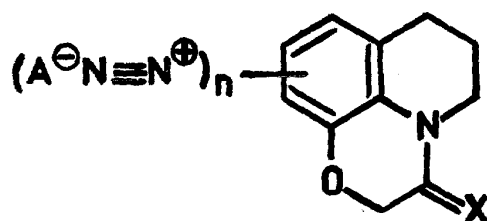
E reakcióvázlat



Int.Cl. A 01 N 43/84; C 07 D 498/06



(B)



(Ie)

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető

№ 3716. Nyomdaipari vállalat, Ungvár