

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

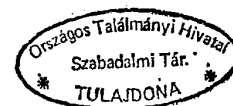
(11)

(13)

191 185B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl. 4:

A 01 N 31/06;
A 01 N 35/06;
C 07 C 49/403



(21) (2362/82)

(22) A bejelentés napja: 82. 07. 21.

A bejelentés elsőbbsége:

(33) DE

(32) 81. 07. 22.

(31) (P 31 28 960.6)

(41) (42) Közzététel napja: 84. 10. 29.

(45) A leírás megjelent: 89. 06. 15.

Feltaláló(k): (72)

dr. Jahn Dieter, vegyész, Edingen-Neckarhausen, dr. Becker Rainer vegyész, Bad Duerkheim, dr. Goetz Norbert vegyész, Worms, De, dr. Wuerzer Bruno mezőgazda, Otterstadt, De

Szabadalmaz: (73)

BASF AG., Ludwigshafen am Rhein,
DE

(54) **CIKLOHEXÁN-1,3-DION-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ GYOMIRTÓSZEREK ÉS
ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

(57) KIVONAT

A találmány az (I) általános képletű ciklohexán - 1,3 - dion - származékokat hatóanyagként tartalmazó gyomirtószerekre, valamint az (I) általános képletű vegyületek előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik. Az (I) általános képletben

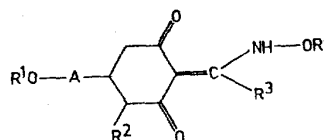
R¹ alkenilcsoport, adott esetben halogénatommal, alkil-, alkoxycsoporttal szubsztituált fenil-, benzil-, 2-fenil-etil- vagy fenil-propilcsoport,

A alkilencsoport, amely alkil- vagy alkenilcsoporttal lehet szubsztituálva,

R² hidrogénatom vagy alkoxi - karbonil - csoport,

R³ alkilcsoport és

R⁴ alkil-, alkenil- vagy halogén - alkenil - csoport.



A találmány hatóanyagként ciklohexán - 1,3 - dion - származékokat tartalmazó gyomirtószerre, valamint a ciklohexán - 1,3 - dion - származékok előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik.

Ismeretes, hogy 5 - aril - ciklohexán - 1,3 - dion - származékokat tartalmazó szereket széleslevelű haszonnövény ültetvényekben káros fűvek szelektív irtására alkalmaznak (24 39 104 számú német szövetségi köztársasági közzétételi irat). Az is ismeretes, hogy a fenilgyűrű para-helyzetű helyettesítése az említett hatóanyagokban speciálisan fűszerű haszonnövényekhez tartozó búzánál az elviselhetőséget befolyásolja [Proc. 4th International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC), 1978, 235. oldal]. A legjobb eredmények a p - metil - csoportot - tartalmazó hatóanyagokkal, így a 2 - (1 - etoxi - amino - propilidén) - 5 - (4 - metil - fenil) - ciklohexán - 1,3 - dionnal érhetők el. Az említett közleményben különösen említésre méltó az a megállapítás, hogy az alkoxi - amino - alkilidén - csoportnál az alkoxi - amino - propilidén - csoportról alkoxi - amino - butilidén - csoportra való áttérés mind a gyomirtó hatékonyság csökkenését, mind a haszonnövények tűrőképességének visszaesését idézi elő. A búzával, mint haszonnövennyel végzett vizsgálatok leírásában hatóanyagként kizárólag a búzát kevésbé károsító etoxi - amino - propilidén - csoportot tartalmazó 5 - aril - ciklohexán - 1,3 - dion - származékok hatóanyagként való alkalmazásáról számolnak be.

Megállapítottuk, hogy az (I) általános képletű ciklohexán - 1,3 - dion - származékokat vagy sóikat tartalmazó szereknek jó gyomirtó hatásuk van káros fűvek ellen és a szereket a gabonafélék, elsősorban a búza, továbbá egyéb haszonnövények nagymértékben tűrik.

Az (I) általános képletben

- R^1 3- vagy 4 szénatomos alkenilcsoportot, adott esetben halogénatommal, 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal szubsztituált benzilcsoportot, adott esetben halogénatommal, 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkoxicsoporthal szubsztituált fenilcsoportot, 2 - fenil - etil- vagy fenil - propil - csoportot;
- A legfeljebb 3 szénatomos alkilcsoportot jelent, amely 1-5 szénatomos alkilcsoporttal, 2 vagy 3 szénatomos alkenilcsoporttal lehet szubsztituálva;
- R^2 hidrogénatomot, az alkoxirészben egy vagy két szénatomos alkoxi - karbonil - csoportot;
- R^3 1-4 szénatomos alkilcsoportot és
- R^4 1-3 szénatomos alkilcsoportot, 3 vagy 4 szénatomos alkenilcsoportot, 3 vagy 4 szénatomos halogén - alkenil - csoportot jelent.

Az (I) általános képletű vegyületek több tautomer módosulatban fordulhatnak elő nevezetesen az (I), (Ia), (Ib) és (Ic) általános képletekkel szemléltetett szerkezetekben; ezek a tautomer alakok is a találmány oltalmi körébe tartoznak.

R^1 jelentése például allil-, benzil-, fluor-benzil-, klór-benzil-, bróm-benzil-, diklór-benzil-, triklór-benzil-, metoxi-benzil-, metil-benzil-, etil-benzil-, terc-butil-benzil-, dimetil-benzil-, fenil-, klór-fenil-, izopropil-fenil-, diklór-fenil-, metil-fenil-, dimetil-fenil-, metoxi-fenil-, 2 - fenil - etil-, 2 - fenil - n - propil - csoport.

A metilén-, metil-metilén- etil-metilén-, propil-metilén-, metil-etil-metilén-, metil-vinil-metilén-, propil-metilén-, 4 - metil - butil - metilén-, etilén-, propilén-, metil - propilén-, 1 - metil - propen - 1 - ilén - csoport lehet.

R^2 jelentése hidrogénatom, metoxi-karbonil- vagy etoxi - karbonil-csoport.

R^3 metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, szek-butil-, izobutil-, terc-butil-csoportot jelenthet.

R^4 jelentése például metil-, etil-, n-propil-, izopropil-, n-butil-, szek-butil-, izobutil-, terc-butil-, allil-, 1 - klór - propen - 1 - il - 3-, 2 - klór - propen - 1 - il - 3-, 1,2 - diklór - propen - 1 - il - 3-, 1,1,2 - triklór - propen - 1 - il - 3 - csoport.

Az (I) általános képletű vegyületek a (II) általános képletű vegyületekből - R^1 , A, R^2 és R^3 a fent megadott jelentésű - R^4ONH_4Y általános képletű hidroxil - amin - származékokkal - R^4 a fenti jelentésű és Y valamilyen anion - való reagáltatással állíthatók elő.

A reakciót célszerűen heterogén fázisban közömbös oldószer jelenlétében 0 és 80 °C között vagy az elegy forráspontján, továbbá bázis jelenlétében való sítjuk meg. Bázisként alkalmasan például alkálifém- vagy alkáliföldfémek, elsősorban nátrium és kálium, továbbá magnézium és kalcium karbonátját, hidrogén-karbonátját, acetátját, alkoholátját, hidroxidját vagy oxidját használhatjuk. Szerves bázisok, így piridin vagy tercier aminok is alkalmazhatók.

A reakcióhoz különösen alkalmas, meghatározott pH tartomány 2-től 7-ig terjed, előnyösen 4,5 - 5,5 pH-érték. A reakcióhoz szükséges pH-érték beállítását előnyösen acetiát, például alkálifém-acetát, elsősorban nátrium- vagy kálium-acetát vagy elegyük hozzáadásával végezzük. Az alkálifém-acetátot, az ammóniumvegyületre vonatkoztatva például 0,5-2 mol mennyiségben használjuk.

Oldószerként például metanol, etanol, izopropanol, benzol, tetrahidrofuran, kloroform, acetonitril, diklór-etán, etil-acetát, dioxán, dimetil-szulfoxid alkalmas.

A reakció néhány óra alatt lejártszódik; a reakcióterméket az elegy bepárlásával, víz hozzáadásával és apoláros oldószerrel való extrahálással, valamint az oldószernek csökkentett nyomáson való ledesztillálásával különíthetjük el.

Az (I) általános képletű vegyületek előállíthatók a (II) általános képletű vegyületeknek R^4-O-NH_2 általános képletű hidroxil - amin - származékkal - R^4 a fent megadott - közömbös oldószerben 0 °C-tól az elegy forráspontjáig terjedő hőmérsékleten, előnyösen 15 - 70 °C-on való reagáltatásával is.

Közömbös oldószerként például metanol, etanol, izopropanol, ciklohexanol, metilén-klorid, toluol, tetrahidrofuran, acetonitril, diklór-etán, etil-acetát használható.

A (II) általános képletű vegyületek (III) általános képletű ciklohexán - 1,3 - dionokból - amelyek (IIIa) és (IIIb) tautomer módosulatban is lehetnek - az irodalomból ismert módszerekkel állíthatók elő (Tetrahedron Letters, 29, 2491).

A (II) általános képletű vegyületek a (III) általános képletű vegyületek reagáltatásánál adott esetben izomer elegyként kiváló és imidazol- vagy piridin-származékok jelenlétében átrendeződött közbűsö enol-

észtereken keresztül is előállíthatók (54/063 052 számú japán szabadalmi leírás).

A (III) általános képletű vegyületek az irodalomból ismert módszerekkel az [A] reakcióvázlalon bemutatott módon állíthatók elő.

A következő példák részletesen bemutatják a ciklohexán - 1,3 - dion - származékok előállítását. A tömegrészek úgy viszonyulnak a térfogatrészekhez, mint kilogramm a literhez.

1. példa

2 - Etoxi - amino - butilidén - 5 - (4' - klór - benzil - oxi - etanilidén) - ciklohexán - 1,3 - dion

10,5 tr 2 - butiril - 5 - (4' - klór - benziloxi - etanilidén) - ciklohexán - 1,3 - diont, 3,1 tr etoxi - ammónium - kloridot és 2,7 tr vízmentes nátrium-acetátot 100 tf. rész etanolban szobahőmérsékleten 12 óra hosszat keverünk.

Az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláljuk, a maradékot 120 tf. rész vízzel és 100 tf. rész metilén-kloriddal összekeverjük, a szerves fázist elválasztjuk, a vizes fázist 50 tf. rész metilén-kloriddal extraháljuk, az egyesített szerves fázisokat vízzel mossuk, nátrium-szulfáton szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A cím szerinti vegyületet kapjuk (1. hatóanyag). $n_D^{24} = 1,5424$.

Elemi összetétel (%)

394 móltömeg

a $C_{21}H_{28}ClNO_4$ képlet alapján

számított: C 64,03, H 7,16, N 3,56, Cl 9,00
talált: C 63,9, H 7,0, N 3,7, Cl 9,3.

5

2. példa

2 - Etoxi - amino - butilidén - (4' - metil - benzil - oxi - etanilidén) - ciklohexán - 1,3 - dion

10

10 tr 2 - butiril - 5 - (4' - metil - benzil - oxi - etanilidén) - ciklohexán - 1,3 - diont és 2,0 tr etoxi-amint - 100 tf. rész etanolban 12 óra hosszat szobahőmérsékleten keverünk. Az oldószert vákuumban ledesztilláljuk, a maradékot 120 tf. rész vízzel és 100 tf. rész metilén-kloriddal kikeverjük, a szerves fázist elválasztjuk, a vizes fázist 50 tf. rész metilén-kloriddal extraháljuk, az egyesített szerves fázisokat nátrium-szulfáton szárítjuk és vákuumban bepároljuk. A cím szerinti vegyületet olaj alakjában kapjuk (2. hatóanyag).

15

20

$n_D^{22} = 1,5343$.

Elemi összetétele (%)

373 móltömeg

a $C_{22}H_{31}NO_4$ képlet alapján

számított: C 70,75, H 8,37, N 3,75,
talált: C 70,2, H 8,4, N 3,8.

30

A példákban leírtaknak megfelelően állítjuk elő a következő 1 általános képletű vegyületeket

Ható- anyag sorszáma	R ¹	A	R ² R ³	R ⁴	$n_D/Op.(^{\circ}C)$
3. 4-metil-benzil		$\begin{array}{c} \\ CH_3-CH \\ \end{array}$	H n-propil	allil	$n_D^{22} = 1,5378$
4. 4-klór-benzil		$\begin{array}{c} \\ CH_3-CH \\ \end{array}$	H n-propil	allil	$n_D^{24} = 1,5472$
5. 4-klór-benzil		$\begin{array}{c} \\ CH_3-CH \\ \end{array}$	H etil	allil	$n_D^{27} = 1,5510$
6. 4-klór-benzil		$\begin{array}{c} \\ CH_3-CH \\ \end{array}$	H etil	etil	$n_D^{27} = 1,5468$
7. benzil		$\begin{array}{c} \\ CH_3-CH \\ \end{array}$	H n-propil	etil	$n_D^{20} = 1,5390$
8. benzil		$\begin{array}{c} \\ CH_3-CH \\ \end{array}$	H n-propil	allil	$n_D^{29} = 1,5386$

Ható- anyag sorszáma	R ¹	A	R ² R ³	R ⁴	n _D /Op.(°C)
9.	2,4-diklór-benzil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} \\ \end{array}$	H n-propil	allil	n _D ²² = 1,5552
10.	2,4-diklór-benzil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} \\ \end{array}$	H n-propil	etil	n _D ²² = 1,5519
21.	allil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} \\ \end{array}$	H n-propil	etil	n _D ²² = 1,5051
22.	allil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} \\ \end{array}$	H n-propil	allil	n _D ²² = 1,5115
23.	benzil	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \end{array}$	H n-propil	allil	n _D ¹⁸ = 1,5301
24.	benzil	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH} \\ \end{array}$	H n-propil	etil	n _D ¹⁸ = 1,5248
25.	4-klór-benzil	$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \end{array}$	H n-propil	etil	n =
27.	4-klór-benzil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	H n-propil	allil	n _D ²¹ = 1,5457
28.	4-klór-benzil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	H n-propil	etil	n _D ²¹ = 1,5440
29.	benzil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	H n-propil	etil	n _D ¹⁸ = 1,5429
30.	benzil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$	H n-propil	allil	n _D ¹⁸ = 1,5471
37.	4-klór-benzil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} - \text{CH}_2 - \\ \\ (\text{OR}^1) \end{array}$	H n-propil	etil	n _D ²² = 1,5389
50.	2-metil-fenil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ \\ - \text{CH}_2 - \\ \\ - \text{CH}_2 - \end{array}$	H n-propil	allil	n _D ²¹
67.	fenil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ \\ - \text{CH}_2 - \\ \\ - \text{CH}_2 - \end{array}$	H n-propil	etil	op. 31 - 34
68.	fenil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ \\ - \text{CH}_2 - \\ \\ - \text{CH}_2 - \end{array}$	H n-propil	allil	n _D ²² = 1,552
72.	allil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ \\ - \text{CH}_2 - \\ \\ - \text{CH}_2 - \end{array}$	H n-propil	allil	n _D ²² = 1,5115
73.	allil	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \\ \\ - \text{CH}_2 - \\ \\ - \text{CH}_2 - \end{array}$	H n-propil	etil	n _D ²² = 1,5051

Ható- anyag sorszáma	R ¹	A	R ² R ³	R ⁴	n _D /Op.(°C)
74. benzil		-CH ₂ -	H n-propil	etil	n _D ²⁰ = 1,5390
75. benzil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	COOCH ₃ n-propil	etil	n _D ²⁴ = 1,5322
76. benzil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	COOCH ₃ n-propil	allil	n _D ²⁴ = 1,5360
77. fenil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	H etil	etil	n _D ²² = 1,5443
78. fenil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	H etil	allil	n _D ²² = 1,5532
87. 2-fenil-etil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	H n-propil	allil	n _D ²³ = 1,5469
88. 2-fenil-etil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	H n-propil	etil	n _D ²³ = 1,5426
89. 4-metil-benzil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2$ (OR ¹)	H n-propil	etil	n _D ²² = 1,5288
90. 4-metil-benzil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2$ (OR ¹)	H n-propil	allil	n _D ²² = 1,5332
91. 3-metoxi-benzil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2$ (OR ¹)	H n-propil	allil	n _D ²² = 1,5384
92. 3-metoxi-benzil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_2$ (OR ¹)	H n-propil	etil	n _D ²² = 1,5310
93. benzil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	H n-propil	n-propil	n _D ²⁰ = 1,5286
94. 4-metil-benzil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	H n-propil	-CH ₂ -CH=CHCl	n _D ²¹ = 1,5483
95. 2-fenil-propil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	H n-propil	etil	n _D ²³ = 1,5264
96. 2-fenil-propil		$\text{CH}_3-\overset{ }{\text{CH}}-$	H n-propil	allil	n _D ²³ = 1,5305
97. 2-fenil-propil		-CH ₂ -CH ₂ -	H n-propil	allil	n _D ²⁴ = 1,5383
98. 2-fenil-propil		-CH ₂ -CH ₂ -	H n-propil	etil	n _D ²⁴ = 1,5344

Hasonló módon állíthatók elő a következő I általános képletű vegyületek is.

Hatóanyag sorszáma	R ¹	A	R ²	R ³	R ⁴
11.	4-nitro-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	etil
12.	4-nitro-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	allil
13.	2-klór-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	allil
14.	2-klór-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	etil
15.	terc-butil-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	etil
16.	terc-butil-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	allil
17.	3-metil-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	allil
18.	3-metil-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	etil
19.	3-metoxi-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	etil
20.	3-metoxi-benzil	$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	allil
25.	4-klór-benzil	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	etil
26.	4-klór-benzil	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{ }{\text{CH}} -$	H	n-propil	allil
31.	benzil	$\text{C}_2\text{H}_5 - \overset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_3$	H	n-propil	allil
32.	benzil	$\text{C}_2\text{H}_5 - \overset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_3$	H	n-propil	etil
33.	4-klór-benzil	$\text{C}_2\text{H}_5 - \overset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_3$	H	n-propil	etil
34.	4-klór-benzil	$\text{C}_2\text{H}_5 - \overset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_3$	H	n-propil	allil
35.	4-klór-benzil	$\text{H} - \text{C} = \text{C} - \overset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_3$	H	n-propil	allil

Hatóanyag sorszáma	R ¹	A	R ²	R ³	R ⁴
36.	4-klór-benzil	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	etil
38.	4-klór-benzil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ (\text{OR}^1) \end{array}$	H	n-propil	allil
39.	fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	allil
40.	fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	etil
41.	4-klór-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	etil
42.	4-klór-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	allil
43.	4-metil-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	allil
44.	4-metil-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	etil
45.	4-metoxi-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	etil
46.	4-metoxi-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	allil
47.	3-metil-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	allil
48.	3-metil-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	etil
49.	2-metil-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	etil
51.	4-terc-butil-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	allil
52.	4-terc-butil-fenil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{ } \end{array}$	H	n-propil	etil

Hatóanyag sorszáma	R ¹	A	R ²	R ³	R ⁴
53.	2-izopropil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	etil
54.	2-izopropil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	allil
55.	3-klór-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	allil
56.	3-klór-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	etil
57.	2-klór-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	etil
58.	2-klór-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	allil
59.	2,4-diklór-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	allil
60.	2,4-diklór-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	etil
61.	2,4-dimetil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	etil
62.	2,4-dimetil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	allil
63.	3,5-dimetil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	allil
64.	3,5-dimetil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	etil
65.	3,4-dimetil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	etil
66.	3,4-dimetil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	allil
69.	4-metil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	CO- OCH ₃	n-propil	allil
70.	3-metil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	CO- OCH ₃	n-propil	etil
71.	3-metil-fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	CO- OCH ₃	n-propil	allil
79.	fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	CO- OCH ₃	n-propil	allil
80.	fenil	$\text{CH}_3 - \text{CH}$ 	H	n-propil	etil

Az előző táblázatban megadott néhány vegyület IH-NMR-spektroszkópiái adatai tetrametil-szilán belső standardra vonatkoztatva és alil β-értékekben (ppm) megadva. A jelszerkezetek rövidítése: s = szingulett, d = dublett, t = triplett, q = kvartett, m = multipllett, legerősebb jel. (a) általános képletű szerkezet.

Vegyület
sorszáma

40.	4,30 (m)	4,15 (q)
41.	4,1 (m)	4,05 (q)
42.	4,23 (m)	4,51 (d)
43.	4,18 (m)	4,48 (d)
44.	4,08 (m)	4,04 (q)
45.	4,1 (m)	4,09 (q)
47.	4,21 (m)	4,49 (d)
48.	4,13 (m)	4,06 (q)
61.	4,21 (m)	4,48 (d)
62.	4,25 (m)	4,05 (q)
63.	4,30 (m)	4,50 (d)
79.	4,30 (m)	4,55 (d)
80.	4,35 (m)	4,10 (q)

Az (I) általános képletű ciklohexán - 1,3 - dion - származékokat hatóanyagként tartalmazó gyomirtószerek például közvetlenül permetezhető oldatok, továbbá porok, szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajdiszperziók, paszták, porozószerkezetek, szórószerkezetek, granulátumok lehetnek és felhasználásuk permetezéssel, porlasztással, itatással, porozással, szórással, locsolással történhet. Az alkalmazási formák a felhasználási célokhoz igazodnak és minden esetben a hatóanyagok lehető legegyszerűsebb eloszlását kell lehetővé tenniük.

Közvetlenül permetezhető oldatok, továbbá emulziók, paszták és olajdiszperziók előállításához közepes és magas forráspontú ásványolajfrakciót, így kerozint vagy gázolajat, továbbá szénkátrányolajat, valamint növényi és állati eredetű olajokat, alifás, ciklusos és aromás szénhidrogéneket és származékaikat, például benzolt, toluolt, xilolt, paraffint, tetrahidronaftalint, alkilezett naftalint, metanolt, etanolt, propanolt, butanolt, kloroformot, széntetrakloridot, ciklohexanolt, ciklohexanont, klór-bezolt, izoforont stb., erősen poláris oldószereket, így dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot, N - metil - pirrolidont, vizet stb. használhatunk.

Közvetlenül felhasználható vizes szereket emulzió-koncentrátumokból, pasztákból vagy nedvesíthető porokból (permetporokból), olajdiszperziókból víz hozzáadásával állíthatunk elő. Emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállításához a hatóanyagokat adott esetben olajban vagy oldószerekben oldva felületaktív adalék, így nedvesítő-, tapadást elősegítő-, diszpergáló- vagy emulgeálószer jelenlétében vízben homogenizálhatjuk. A hatóanyagból és felületaktív adalékból, így nedvesítő-, tapadást elősegítő-, diszpergáló- vagy emulgeálószerből és adott esetben oldószerekből vagy olajból olyan koncentrátumok készíthetők, amelyek vízzel hígíthatók.

A találmány szerinti gyomirtószerek a közömbös adalékanyagok mellett általában 5 - 95 t%, elsősorban 10 - 80 t% ciklohexán - 1,3 - dion hatóanyagot tartalmaznak.

5 Felületaktív adalékként a ligninszulfonsav, naftalinszulfonsav és fenolszulfonsav alkálifém-, alkáliföldfém- és ammóniumsói, alkil-aril-szulfonátok, alkil-szulfátok, alkil-szulfonátok, a dibutil-naftalinszulfonsav alkálifém- és alkáliföldfém-sói, lauril-éter-szulfát, zsíralkohol-szulfátok, zsírsavas alkálifém- és alkáliföldfém-sók, szulfatált hexadekanolok, heptadekanolok és oktadekanolok sói, szulfatált zsíralkohol - glikol - éterek sói, szulfonált naftalin és naftalinszármazékok formaldehiddal alkotott kondenzációs termékei, a naftalin, illetve naftalinszulfonsavak fenollal és formaldehiddal alkotott kondenzációs termékei, poli(oxi - etilén) - októl - fenil - éter, etoxilezett izooktil - fenol, oktil - fenol és nonil - fenol, alkil - fenil - poli(glikol - éter), tributil - fenil - poli(glikol - éter), alkil - aril - poli(éter - alkoholok), izotridecyl - alkohol, zsírsav és etilén-oxid kondenzátumai, etoxilezett ricinusolaj, poli(oxi - etilén) - alkil - éter, etoxilezett poli(oxi - propilén), lauril - alkohol - poli(glikol - éter) - acetál, szorbítészter, lignin, szulfít - szennyvíz és metil - cellulóz stb. használható.

25 Porokat, porozó- és szórószerkezeteket a hatóanyagok szilárd hordozóanyaggal való összekeverésével, illetve összeörlesztésével állíthatunk elő.

30 Granulátumokat, például bevont, impregnált és homogén granulátumokat a hatóanyagok szilárd hordozón való megkötésével készíthetünk. Szilárd hordozóanyagként például természetes vagy mesterséges ásványi őrlményt, így kovasavat, szilikátokat, talkumot, kaolint, meszet, bóluszt, lösz, agyagot, dolomitot, kovárdot, kalcium- és magnézium-szulfátot, magnézium-oxidot, őrlt műanyagot, műtrágyát, például ammónium-szulfátot, ammónium-foszfátot, ammónium-nitrátot, karbamidot, továbbá növényi termékeket, így gabonalisztet, fakéreg-, fa- és csonthéj-őrlményt, cellulózport és egyéb szilárd hordozóanyagokat használhatunk.

40 A következő példák a találmány szerinti szerek néhány jellegzetes képviselőjének összetételét és előállítását ismertetik.

a) példa

50 90 tr I. hatóanyagot összekeverünk 10 tr N - metil - α - pirrolidonnal és így apró cseppek alakjában felhasználható, 90 t% hatóanyagot tartalmazó elegyet kapunk.

b) példa

60 10 tr I. hatóanyagot feloldunk 90 tr xiloból, 8-10 mól etilén-oxid és 1 mól olajsav - N - monoetanol - amid 6 tömegrésnyi addíciós termékéből, 2 tr dodecyl - benzolszulfonsav - kalciumsóból, valamint 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj 2 tömegrésnyi addíciós termékéből készült elegyből.

65

c) példa

20 tr 44. hatóanyagot feloldunk 60 tr ciklohexanonból, 30 tr izobutanolból, 7 mól etilén-oxid és 1 mól izooktil-fenol 5 tömegrésznyi addíciós termékéből, valamint 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj 5 tömegrésznyi addíciós termékéből készült elegyben.

d) példa

20 tr 1. hatóanyagot feloldunk 25 tr ciklohexanonból, 65 tr 210-280 °C forráspontú ásványolaj frakcióból, valamint 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj 10 tömegrésznyi addíciós termékéből készült elegyben.

e) példa

80 tr 1. hatóanyagot alaposan összekeverünk 3 tr diizobutil - naftalin - α - szulfonsav - nátriumsóval, szulfitszenylyűgből származó 10 tr ligninszulfonsav nátriumsóval és 7 tr porított kavasavgéllal, majd kalapácsolmalomban összeőröljük.

f) példa

5 tr 44. hatóanyagot alaposan összekeverünk 95 tr porított kaolinnal. Így 5 t% hatóanyagot tartalmazó porozószeret kapunk.

g) példa

30 tr 1. hatóanyagot alaposan összekeverünk 92 tr porított kavasavgéllal és a kavasavgélre permetezett 8 tr paraffinolajjal. Jó tapadóképességű szeret kapunk.

h) példa

40 tr 44. hatóanyagot összekeverünk 10 tr fenol-szulfonsav, karbamid és formaldehid kondenzátum nátriumsóval, 2 tr kavasavgéllal és 48 tr vízzel. Stabil, vizes diszperziót kapunk, amely 100 000 tr vízzel 0,04 t% hatóanyagot tartalmazó diszperzióvá hígítható.

i) példa

20 tr 1. hatóanyagot alaposan összekeverünk 12 tr dodecil - benzolszulfonsav - kalciumsóval, 8 tr zsíralkohol - poli(glikol - éter)-rel, 2 tr fenolszulfonsav, karbamid és formaldehid kondenzátum nátriumsóval és 68 tr paraffinos ásványolajjal. Stabil, olajos diszperziót kapunk.

A találmány szerinti szerekkel kikelés előtt vagy kikelés után, előnyösen kikelés után végezhetjük a kezelést.

A hatóanyag felhasznált mennyisége a felhasználási céltól, a növények fejlettségétől és fajtájától, valamint

az időjárási viszonyoktól függően 0,1 – 15 kg/ha vagy több, előnyösen 0,25 – 1,5 kg/ha.

A találmány szerinti gyomirtószereknek a haszon-növények és gyomnövények fejlődésére kifejtett hatását növényházi körülmények között vizsgáltuk. (I – VI. táblázatok).

Tenyészedenként 300 ml-es, körülbelül 1,5 t% humuszt tartalmazó agyagos homoktalajjal töltött műanyag virágedények szolgáltak. A vizsgálati növények magvait fajtánként elkülönítve sekélyen vetettük el. A kikelés utáni kezeléshez a növényeket jellegüknek megfelelően 5-15 cm magasságra hagytuk nőni. A felhasznált hatóanyag mennyisége a hatóanyag jellegétől függően változott, és 0,25, 0,5 vagy 1 kg/ha hatóanyag volt.

A hatóanyagokat vizes szuszpenzió vagy emulzió alakjában finom cioszlatású prolasztóval permeteztük.

Összehasonlító szerként az (A) képletű ismert hatóanyagot tartalmazó szer szolgált, amelyet a 24 39 104 számú német szövetségi köztársasági közzétételi iratban különösen szelektív hatásának és hatékonynak ismertetnek.

A kísérleti időszak 2-4 hét volt. Ez alatt a növényeket ápoltuk és fejlődésüket megfigyeltük és a kezelések hatását kiértékeljük. Az értékelést 0-tól 100-ig terjedő skála alapján végeztük. A 0 a növények rendes fejlődését jelenti és 100 jelentése a kikelés elmaradása, illetve legalább a föld feletti hajtások teljes elpusztulása.

A kísérleti növényfajok a következők voltak: *Alopecurus myosuroides*, *Avena fatua*, *Beta vulgaris* (cukorrépa), *Lolium multiflorum*, *Triticum aestivum* (búza), *Glycine max.* (szója), *Echinochloa crus-galli*, *Setaria italica*, *Sorghum bicolor* (cirok), *Rottboellia exaltata*, *Hordeum vulgare* (árpa).

A kísérleti eredményekből megállapítható, hogy a 44. hatóanyagot tartalmazó szer 0,25 kg/ha hatóanyag mennyiségben kikelés után alkalmazva az *Alopecurus myosuroides* és *Avena fatua* gyomfűveket némileg kevésbé károsítja, mint az (A) összehasonlító szer. 1,0 kg/ha hatóanyag mennyiségben mindkét szer gyomirtó hatása mindkét gyomfűvel szemben azonos. A 44. hatóanyagot tartalmazó szer azonban a búza egyértelműen jobban tűri, mint az ismert összehasonlító szer.

Az 1. hatóanyagot tartalmazó szerrel kikelés után 0,25 kg/ha hatóanyag mennyiség felhasználásával végzett kísérletek eredményei azt mutatják, hogy a szer az (A) összehasonlító szer hatását az *Alopecurus myosuroides* és *Lolium multiflorum* gyomfűvek irtásában felülmúlja. Ezt a szer is a búza lényegesen jobban tűri, mint az (A) ismert szer.

A 2., 8., 45., 72. és 73. hatóanyagokat tartalmazó szereket kikelés után 1,0 kg/ha hatóanyag mennyiségben alkalmazva nagyon jó hatást fejtettek ki gyomfűvek irtásában. A példaképpen alkalmazott széleslevelű haszonnövény, a szója nem károsodott.

A 27., 28. és 50. hatóanyagokat tartalmazó szereket 0,5 kg/ha hatóanyag mennyiségben kikelés után alkalmazva a gyomfűveket szelektíven irtották gabonafélékben, így árpában és búzában, valamint szójában.

A találmány szerinti szerek a gabonafélékben, így árpában és búzában, valamint szójában.

A találmány szerinti szerek a gabonafélékben, elő-

nyösen búzán kívül széleslevelű haszonnövény ültetvényekben, így cukorrépában szójában, gyapokban, repcében, napraforgóban, valamint egyéb, nem a fűfélékhez tartozó haszonnövényekben szelektív gyomirtó hatást fejtenek ki.

Ha bizonyos haszonnövények a találmány szerinti szereket kevésbé tűrik, akkor olyan kijuttatási módszert választhatunk, amelyek segítségével a gyomirtószer permetezését úgy végezzük, hogy a szer az érzékeny haszonnövények leveleire lehetőség szerint ne kerüljön, csak az alattuk tenyésző gyomnövényekre és a szabad talajfelületre.

A hatásspektrum növelésére az (I) általános képletű ciklohexán - 1,3 - dion - származékokat tartalmazó szerekhöz ismert ciklohexán - 1,3 - dion - származékokat és számos egyéb ismert gyomirtó vagy növekedést szabályozó hatóanyagot keverhetünk, illetve azokkal

együtt alkalmazhatók. Például megemlíthetjük a diazin-származékokat, 4H - 3,1 - benzoxazin - származékokat, benzotiadiazinonokat, 2,6 - dinitro - anilin - származékokat, N - fenil - karbamátokat, tiolkarbamátokat, halogén - karbonsavakat, triazinokat, amidokat, karbamidokat, difenil - étereket, triazinonokat, uracilokat, benzofurán - származékokat stb.

Hasznosnak bizonyulhat a találmány szerinti szerekekhez egyéb növényvédőszerkezei hozzákeverése, illetve együttes alkalmazásuk; például megemlíthetjük a kártevőirtószereket, gombaölőszereket, illetve baktériumölőszereket. A találmány szerinti szerekekhez ásványi sóoldatok is keverhetők anyagcsere- vagy nyomelemhiány kiküszöbölésére. A gyomirtó hatás aktiválásához nedvesítő- és tapadást elősegítő szerek, valamint nem fitotoxikus olajok és olajkoncentrátumok is adhatók a szerekekhez.

I. táblázat

*Szelektív gyomfűirtó hatás búzában és cukorrépában
növényházban kikelés után végzett kezelésnél*

Növények károsodása, %

Hatóanyag száma fatua	kg/ha	Beta vulg.	Tritic. aestivum	Alopecurus myosuroides	Avena
A (ismert)	0,25	0	22	95	94
44.	0,25	0	0	90	80
	1,0	0	0	95	95

II. táblázat

*Szelektív gyomfűirtó hatás búzában kikelés után
növényházban végzett kezelésnél*

Növények károsodása, %

Hatóanyag száma	kg/ha	Triticum aestivum	Alopecurus myosuroides	Lolium multiflorum
A (ismert)	0,25	22	95	96
1.	0,25	0	100	98

III. táblázat

*Gyomfűveket irtó hatás búzában és szójában
kikelés után növényházban végzett kezeléssel*

Növények károsodása, %

Hatóanyag száma	kg/ha	Triticum aestivum	Glycine max.	Alopecurus myosuroides	Echinochloa crus-galli	Setaria italica
8.	1,0	10	0	95	98	85
2.	1,0	10	0	90	98	95
45.	1,0	0	0	95	85	95

IV. táblázat

Gyomfűveket irtó szelektív hatás növényházban
kikelés után
végzett kezeléssel

Növények károsodása, %

Hatóanyag száma	kg/ha	Glycine max.	Alopecurus myosuroides	Echinochloa crus-galli	Rottboellia exalt.	Sorghum bicolor
73.	1,0	0	100	100	95	95
72.	1,0	0	90	98	95	100

V. táblázat

Gyomfűveket irtó hatás gabonafélékben és szójában
kikelés után
növényházban végzett kezeléssel

Növények károsodása, %

Hatóanyag száma	kg/ha	Hordeum vulgare	Triticum aestivum	Glycine max.	Alopecurus myos.	Avena Fatua	Lolium multifl.
28.	0,5	10	0	0	80	90	95
27.	0,5	0	0	0	80	90	90
50.	0,5	10	0	0	80	90	95

VI. táblázat

Szelektív gyomirtó hatás búzában kikelés után
növényházban
végzett kezeléssel

Növények károsodása, %

Hatóanyag száma	kg/ha	Triticum aestivum	Alopecurus myosuroides
44.	0,125	10	85
45.	0,125	10	80
B (ismert)	0,125	60	98

B = 28 22 304 számú német szövetségi köztársasági nyilvánossághozatali irat 54. sorszámú hatóanyaga

A találmány szerinti gyomirtószereknek kikelés után végzett kezelés esetén kifejtett hatását a 4 249 937 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból ismert 2 - (etoxi - amino - butilidén) - 5 - (fenil - tio - etil) - ciklohexán - 1,3 - dion (C) gyomirtó hatásával hasonlítottuk össze növényházban az előzőekben leírt kísérleti körülmények között.

Az eredményeket a VII - IX. táblázatokban ismer-tetjük. A találmány szerinti szereket a gabonafélék nagyon jól tűrik.

55

Arpában és búzában a 28. hatóanyagot tartalmazó szerrel az Alopecurus myosuroides gyomfű jól irtható a haszonnövények jelentősebb károsodása gyomfű jól irtható a haszonnövények jelentősebb károsodása nélkül. Az ismert hatóanyag a haszonnövényeket jelentősen károsítja.

60

Az ismert hatóanyagot tartalmazó szer az Alopecurus myosuroides és Lolium multiflorum gyomokat némileg jobban irtja, mint a 49. hatóanyagot tartalmazó szer, azonban utóbbi gabonafélékben (rozsbán, búzában) szelektív hatású.

65

A 27. hatóanyagot tartalmazó szer búzában szelektíven irtja az Alopecurus myosuroides gyomot.

VII. táblázat

Növények károsodása %

Hatóanyag száma	kg/ha	Hordeum* vulgare	Triticum** aestivum	Alopecurus myosuroides
B (ismert)	0,25	90	90	100
28.	0,25	0	10	90

* Mammut-fajta

** Jubilar-fajta

VIII. táblázat

Növények károsodása %

Hatóanyag száma	kg/ha	Secale* cereale	Triticum** aestivum	Alopecurus myosuroides	Lolium multiflorum
C (ismert)	0,5	98	95	100	100
49.	0,5	0	0	95	90

* SOROM-fajta

** Jubilar-fajta

IX. táblázat

Növények károsodása %

Hatóanyag száma	kg/ha	Triticum* aestivum	Alopecurus myosuroides
C (ismert)	0,25	95	100
27.	0,25	0	95

* Jubilar-fajta

Szabadalmi igénypontok

1. Gyomirtószer azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 5-95 t% (I) általános képletű ciklohexán - 1,3 - dion - származékot tartalmaz - a képletben.

R¹ 3 vagy 4 szénatomos alkenilcsoportot, adott esetben halogénatommal vagy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal szubsztituált benzilcsoportot, adott esetben 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkoxycsoporttal szubsztituált fenilcsoportot jelent;

A jelentése 1-3 szénatomos alkilcsoport, amely 2 vagy 3 szénatomos alkenilcsoporttal lehet szubsztituálva;

R² hidrogénatomot,

R³ 1-4 szénatomos alkilcsoportot és

50 R⁴ 1-3 szénatomos alkilcsoportot, 3 vagy 4 szénatomos alkenilcsoportot jelent - szilárd vagy folyékony hordozó-, illetve hígítóanyag - előnyösen természetes, vagy mesterséges ásványi örlemény, alifás, aromás vagy ciklusos szénhidrogén, víz, ásványolaj-frakció - és felületaktív adalék - előnyösen ionos vagy nemionos diszpergáló-, nedvestörszer - legalább egyikével együtt.

60 2. Eljárás az (I) általános képletű ciklohexán - 1,3 - dion - származékok előállítására -

R¹ 3- vagy 4 szénatomos alkenilcsoportot, adott esetben halogénatommal, 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénatomos alkoxycsoporttal szubsztituált benzilcsoportot, adott esetben halogénatommal, 1-4 szénatomos alkil- vagy 1-4 szénato-

- mos alkoxicsoporttal szubsztituált fenilcsoportot, 2 - fenil - etil- vagy fenil - propil - csoportot; legfeljebb 3 szénatomos alkilcsoportot jelent, amely 1-5 szénatomos alkilcsoportot jelent, amely 1-5 szénatomos alkilcsoporttal, 2 vagy 3 szénatomos alkenilcsoporttal lehet szubsztituálva;
- A R^2 hidrogénatomot, az alkozirészben egy vagy két szénatomos alkoxi-karbonil-csoportot;
- R^3 1-4 szénatomos alkilcsoportot és
- R^4 1-3 szénatomos alkilcsoportot, 3 vagy 4 szénatomos alkenilcsoportot, 3 vagy 4 szénatomos halo-

5

10

gén - alkenil - csoportot jelent – *azzal jellemezve*, hogy

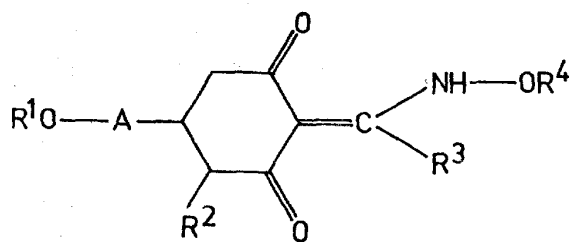
a) egy (II) általános képletű vegyületet – R^1 , A, R^2 és R^3 a fenti jelentésű – egy $R^4 - ONH_3Y$ általános képletű ammóniumvegyülettel – R^4 a fenti jelentésű Y valamilyen anion – közömbös oldószer, valamint bázis jelenlétében 0–80 °C-on reagáltatunk, vagy

b) egy (II) általános képletű vegyületet egy $R^4 - NH_2$ általános képletű hidroxil-aminnal közömbös oldószerben reagáltatunk.

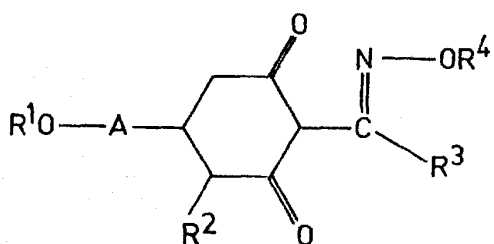
3. A 2. igénypont szerinti a) eljárás *azzal jellemezve*, hogy bázisként alkálifém-acetátot használunk.

3 db rajz

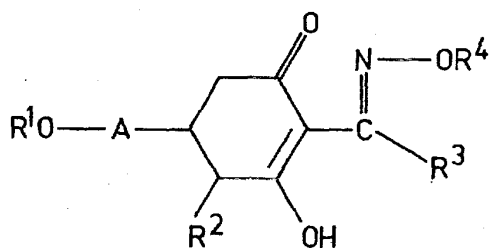
Nemzetközi osztályozás A 01 31/06;
A 01 N 35/06;
C 07 C 49/403



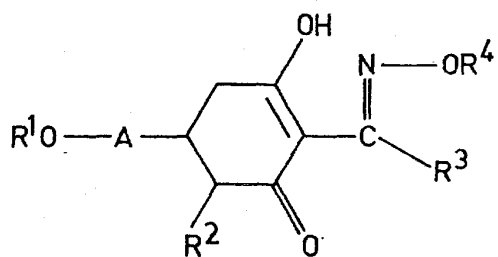
I



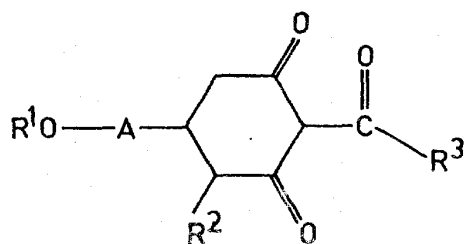
Ia



Ib

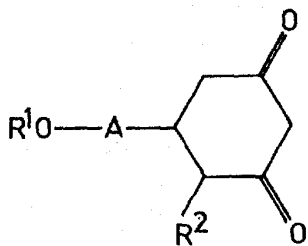


Ic

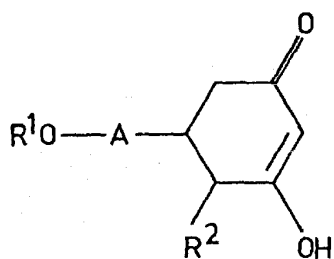


II

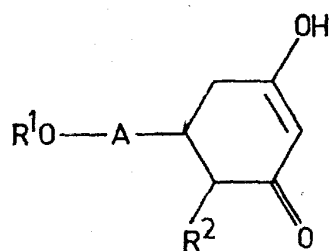
Nemzetközi osztályozás A 01 31/06;
A 01 N 35/06;
C 07 C 49/403



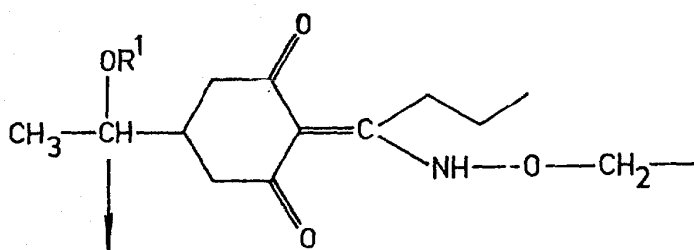
III



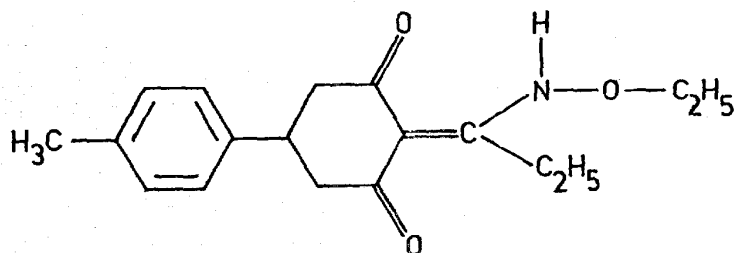
III a



III b

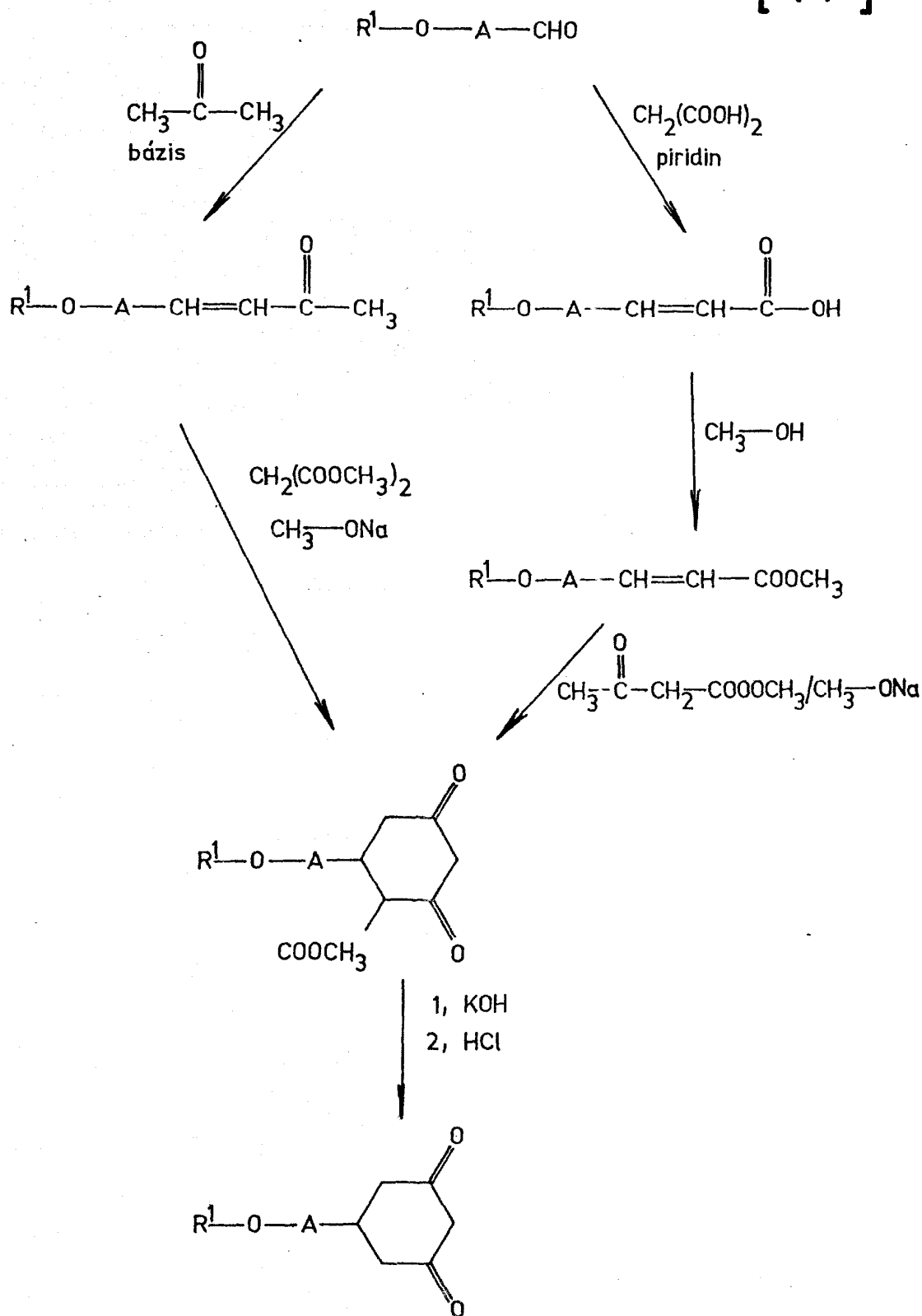


(a)



(A)

[A]



Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Ilmer Zoltán osztályvezető
Megjelent a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Sokszorosító Kiszövetkezet