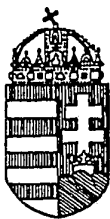


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

206 099 B

(21) A bejelentés száma: 5130/89
(22) A bejelentés napja: 1989. 09. 29.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 38 33 264 1988. 09. 30. DE

(40) A közzététel napja: 1990. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992. 08. 28. SZKV 92/08

(51) Int. Cl.⁵

C 07 D 263/32

C 07 D 261/08
C 07 D 271/02
C 07 D 285/04
C 07 D 333/22
C 07 D 333/28
C 07 D 409/04
C 07 D 409/14
C 07 D 413/04
C 07 D 417/04
A 01 N 43/74
A 01 N 43/80

(72) Feltalálók:

dr. Kolassa, Dieter, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Kast, Jürgen, Böhl-Iggelheim (DE)
dr. Kükenhohner, Thomas, Frankenthal (DE)
dr. Meyer, Norbert, Ladenburg (DE)
dr. Westphalen, Karl-Otto, Speyer (DE)
dr. Würzer, Bruno, Otterstadt (DE)

(73) Szabadalmas:

BASF AG., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(54) **Ciklohexenon-származékokat hatóanyagként tartalmazó
gyomirtó készítmény és eljárás a hatóanyagok előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány az (I) általános képletű ciklohexenon-származékokat tartalmazó gyomirtó készítményekre, és a hatóanyagok előállítására vonatkozik. A képletben

R¹ jelentése 1–6 szénatomszámú alkilcsoport, vagy adott esetben halogénatommal monoszubsztituált 3–6 szénatomszámú alkenilcsoport;

R² 1–6 szénatomszámú alkilcsoport;

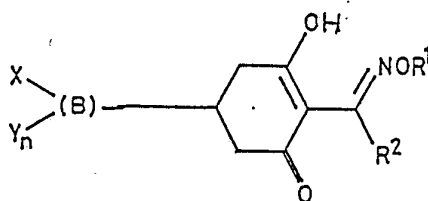
B öttagú, egyszeresen vagy kétszeresen telítetlen, egy vagy két nitrogénatomot és/vagy egy oxigénatomot vagy egy kénatomot tartalmazó heterociklus lehet;

X 3–7 szénatomszámú cikloalkil-csoport, tetrahydrofuranil-, tetrahidropiranyl-, furanyl-, pirdil- vagy tienilcsoport, vagy ha B izoxazolinil-csoport, akkor hidrogénatom is lehet;

Y hidrogénatom, 1–6 szénatomszámú alkilcsoport vagy fenil-(1–4 szénatomos alkil)-csoport;

n értéke 1 vagy 2, és

Y hidrogénatomtól eltérő jelentésű, ha B izoxazol-5-il- és X 3-(3–6 szénatomszámú) cikloalkilcsoport.



(I)

A találmány tárgyát hatóanyagként ciklohexenon-származékokat tartalmazó gyomirtó készítmények és az (I) általános képletű hatóanyagok előállítására szolgáló eljárás képezik.

Az (I) általános képletben

R¹ jelentése 1–6 szénatomszámú alkilcsoport, vagy adott esetben halogénatommal monoszubsztituált 3–6 szénatomszámú alkenilcsoport;

R² 1–6 szénatomszámú alkilcsoport;

B öttagú, egyszeresen vagy kétszeresen telítetlen, egy vagy két nitrogénatomot és/vagy egy oxigénatomot, vagy egy kénatomot tartalmazó heterociklus lehet;

X 3–7 szénatomszámú cikloalkil-csoport, tetrahydrofuranil-, tetrahidropiranil-, furil-, piridil- vagy tienilcsoport, vagy ha B izoxolinil-csoport, akkor hidrogénatom is lehet;

Y hirogénatom, 1–6 szénatomszámú alkilcsoport vagy fenilcsoport-(1–4 szénatomos alkil)-csoport; n értéke 1 vagy 2, és

Y hidrogénatomtól eltérő jelentésű, ha B izoxazol-5-il- és X 3-(3–6 szénatomszámú) cikloalkilcsoport.

Az (I) általános képletű vegyület kifejezés magában foglalja ezen vegyületek környezetbarát sóit is.

Az (I) általános képletű vegyületeknek számos tautomer alakjuk lehet, amelyek mind a találmány tárgyához tartoznak. A lehetséges tautomer alakokat az (Ia)–(Id) általános képletekkel mutatjuk be. Ezekben a képletekben és az összes többi reakcióegyenletben az áttekinthetőség érdekében az (a) általános képletű csoportot R-rel jelöljük.

Az ötös helyzetben öttagú heterociklust hordozó 3-hidroxi-2-ciklohexán-1-on-oxim-éter-származékok gyomirtó hatása az EP-A 125 094, EP-A 162 224 és EP-A 238 021 szabadalmi leírásokból ismert.

Munkánk során olyan vegyületeket kerestünk, amelyek gyomirtó hatása már kis mennyiségek esetében is kifejezett, és amelyek kellően szelektívek a kultúrnövényekre; így találtunk rá a fentiekben jellemzett, (I) általános képletű ciklohexenon-származékokra. Ezek az új ciklohexenon-származékok kifejezett gyomirtó hatást mutatnak a pázsitfű-félék (Graminae) családjába tartozó növények ellen, de szelektívek, azaz alig vagy nem hatásosak a kétszikűekre és a nem-pázsitfű egyszikűekre. Vannak közöttük továbbá olyan vegyületek is, amelyek a kultúrnövényként termesztett pázsitfű-félék (pl. búza, árpa, vagy rizs) kultúráiban is használhatók a gyomnövényként megjelenő más pázsitfűvek ellen. Az (I) általános képletű ciklohexenon-származékoknak mindemelllett növekedés-szabályozó hatása is van a pázsitfű-félékhez tartozó növényfajokra.

Az (I) általános képletű vegyületek négy reakciólépésben állíthatók elő az [A] reakcióvázlat szerint. A szükséges vegyületek előállításának számos módja ismert különböző szabadalmi leírásokból, amelyek közül példaként említjük meg az EP-A 125 094, EP-A 150 433 vagy EP-A 238 021 sz. leírásokat.

Az A-reakciólépés az (V) általános képletű vinilketonhoz vezet. A reakció egyik lehetséges megvalósítási módja a következő: egy (III) általános képletű aldehi-

det egy bázis jelenlétében acetonnal vagy egy (VI) általános képletű Wittig-reagenssel vagy acetecetészterrel reagáltatunk és a kívánt vinilketont kapjuk. A reakciót indíthatjuk a (IV) általános képletű halogénmetil-vegyületekből is, amelyeknek először a foszfónium-sóit képezzük, majd azokat metilgloxállal reagáltatva jutunk a kívánt eredményhez ([B] reakcióvázlat).

A B-reakciólépés a (VIII) általános képletű 3-hidroxi-2-ciklohexán-1-on származékokhoz vezet. Ennek egyik lehetséges módja, hogy az (V) általános képletű vinilketont egy bázis jelenlétében egy (VII) általános képletű észterrel reagáltatjuk.

A C-reakciólépés a (II) általános képletű 2-acil-3-hidroxi-2-ciklohexán-1-on származékok előállítására szolgál. A (VIII) általános képletű vegyületek valamelyikét bázis jelenlétében a (IX) általános képletű savkloridok egyikével reagáltatva egy (X) általános képletű O-acil származék keletkezik, amit Lewis-sav vagy bázis [pl. imidazol, piridin vagy 4-(N,N-dimetilamino)-piridin] segítségével a (II) általános képletű – a képletben R jelentése (a) általános képletű csoport, R² jelentése a fenti – C-acilezett vegyületté alakítunk át ([D] reakcióvázlat).

A D-reakciólépés eredményezi az (I) általános képletű vegyületeket. A (II) általános képletű 2-acil-3-hidroxi-2-ciklohexán-1-on származékok valamelyikét egy alkoxi-ammónium sóval (amelyek általános képlete R¹ONH₂×HQ, ahol Q egy savmaradékot, pl. kloridot jelenthet) reagáltatjuk. Ugyanezt érhetjük el egy R¹ONH₂ szabad alkoxi-amin alkalmazásával is.

Az (I) általános képletű vegyületek alkálifém-sóinak előállításához az alkálifém-hidroxidok, -alkoholátok vagy -hidridek felelnek meg.

Annak ellenére, hogy a kiindulási anyagként használható (III) általános képletű heterociklikus aldehidek és a (IV) általános képletű klórmetil-vegyületek többsége új, előállításuk ismert eljárásokkal valósítható meg.

Az izoxazol előállítását a DE-A 275 4832 szabadalmi leírás alapján végeztük: az aldoximot progargil-alkohollal vagy -halogeniddel 1,3-dipoláris cikloaddícióba vittük. Az 5-(hidroxi-metil) szubsztituált izoxazolt közismert oxidálószerrel valamelyikével alakítottuk át az 5-formil-származékká. A 3- és 4- pozícióizomereket Baraldi és mtsai. [J. Het. Chem. 19, 557 (1982)] és Bertini és mtsai. [J. Chem. Soc. Perkin Trans I 1976, 570] szerint állítottuk elő.

A 1,3-oxazolok szintézise a „The Chemistry of Penicillines” című műben van leírva.

A 4- vagy 5-helyzetben kapcsolt 1,3-tiazolok előállítása megtalálható pl. A. Benkő és mtsai. [Liebigs Ann. Chem. 717, 148–53 (1986)] közleményében.

A 1,2,4-oxidiazolok előállítása a Chem. Ber. 17, 1685 (1889) és a Tetrahedron Lett. 587–89 (1961) alatt található.

Az (I) általános képletű vegyületekben a következő helyettesítő csoportok jöhetnek számításba:

az R¹ által jelölt alkilcsoport lehet metil-, etil-, propil-, 1-metil-etil-, butil-, 1-metil-propil-, 2-metil-propil-, 1,1-dimetil-, pentil-, 1-metil-butil-, 2-metil-butil-,

3-metil-butil-, 1,1-dimetil-propil-, 1,2-dimetil-propil-, 2,2-dimetil-propil-, 1-etil-propil-, hexil-, 1-metil-pentil-, 2-metil-pentil-, 3-metil-pentil-, 4-metil-pentil-, 1,1-dimetil-butil-, 1,2-dimetil-butil-, 1,3-dimetil-butil-, 2,2-dimetil-butil-, 2,3-dimetil-butil-, 3,3-dimetil-butil-, 1-etil-butil-, 2-etil-butil-, 1,1,2-trimetil-propil-, 1,2,2-trimetil-propil-, 1-etil-1-metil-propil- vagy 1-etil-2-metil-propil-, előnyösen etil- vagy propilcsoport;

az R^1 által jelölt alkenilcsoport lehet 2-propenil-, 2-butenil-, 3-butenil-, 1-metil-2-propenil-, 2-metil-2-propenil-, 2-pentenil-, 3-pentenil-, 4-pentenil-, 1-metil-2-butenil-, 2-metil-2-butenil-, 3-metil-2-butenil-, 1-metil-3-butenil-, 2-metil-3-butenil-, 3-metil-3-butenil-, 1,1-dimetil-2-propenil-, 1,2-dimetil-2-propenil-, 1-etil-2-propenil-, 2-hexenil-, 3-hexenil-, 4-hexenil-, 5-hexenil-, 1-metil-2-pentenil-, 2-metil-2-pentenil-, 3-metil-2-pentenil-, 4-metil-2-pentenil-, 1-metil-3-pentenil-, 2-metil-3-pentenil-, 3-metil-3-pentenil-, 4-metil-4-pentenil-, 1-metil-4-pentenil-, 2-metil-4-pentenil-, 3-metil-4-pentenil-, 4-metil-4-pentenil-, 1,1-dimetil-2-butenil-, 1,1-dimetil-3-butenil-, 1,2-dimetil-2-butenil-, 1,2-dimetil-3-butenil-, 1,3-dimetil-2-butenil-, 1,3-dimetil-3-butenil-, 2,2-dimetil-3-butenil-, 2,3-dimetil-2-butenil-, 2,3-dimetil-3-butenil-, 1-etil-2-butenil-, 2-etil-2-butenil-, 1-etil-3-butenil-, 2-etil-3-butenil-, 1,1,2-trimetil-2-propenil-, 1-etil-1-metil-2-propenil- vagy 1-etil-2-metil-2-propenil-, különösen 2-propenil- vagy 2-butenil-csoport;

A fent felsorolt alkenilcsoportok egyszeresen lehetnek helyettesítve halogénatommal, például bróm- vagy jódatommal, különösen előnyös az (E) 3-klór-2-propenil-csoport.

A B-vel jelzett szimbólum öttagú heterociklus lehet pld. dihidrofuril-, dihidrotienil-, pirrolinil-, pirazolinil-, imidazolinil-, izoxazolinil-, oxazolinil-, izotiazolinil-, tiazolinil-, furil-, tienil-, pirrolil-, pirazolil-, izoxazolil-, oxazolil-, izotiazolil-, tiazolil-, oxadiazolil- és tiadiazolil-csoport. Az (I) általános képletű vegyületek esetében különösen előnyös, ha R jelentése 4,5-dihidroizoxazolil-gyűrű, amely négyes vagy ötös helyzetben a fent említett A-hidak egyikén keresztül vagy anélkül, közvetlenül kapcsolódik a molekula ciklohexenon-gyűrűjéhez.

Az X szimbólum által jelölt cikloalkil csoportok ciklopropil-, ciklobutil-, ciklopentil-, ciklohexil- vagy cikloheptil-gyűrűk lehetnek; előnyös a ciklopropil- vagy ciklohexil-gyűrű használata.

Nem tartoznak a találmány tárgyához azok a vegyületek, amelyekben Y jelentése hidrogénatom, ha ugyanakkor B jelentése izoxazol-5-il, X jelentése pedig hármas helyzetben kapcsolódó 3-6 szénatomszámú cikloalkil-csoport.

A találmányhoz tartoznak különösen az alábbi vegyületcsoportok:

- az (I.01) és (I.02) általános képletű pirrol-származékok;
- az (I.02)–(I.06) általános képletű furán- és tiofén-származékok;
- az (I.07)–(I.09) általános képletű pirazol-származékok;

d) az (I.10)–(I.15) általános képletű izoxazol-származékok;

e) az (I.16)–(I.21) általános képletű oxazol- és tiazol-származékok;

5 f) az (I.22)–(I.25) általános képletű 1,2,3-oxadiazol- és 1,2,3-tiadiazol-származékok;

g) az (I.26)–(I.29) általános képletű 1,2,4-oxadiazol- és 1,2,4-tiadiazol-származékok;

10 h) az (I.30) és (I.31) általános képletű 1,3,4-oxadiazol- és 1,3,4-tiadiazol-származékok; és végül

i) az (I.32) általános képletű 4,5-dihidroizoxazolin-származékok.

A fenti képletekben E jelentése oxigénatom vagy kénatom lehet.

15 Az (I) általános képletű ciklohexenon-származékokat éppúgy, mint az azokat hatóanyagként tartalmazó gyomirtó készítményeket elkészíthetjük közvetlenül használható oldatok, porozószeres és szuszpenziók formájában, de előállíthatunk magas hatóanyagtartalmú víz-, olaj- vagy egyéb oldószer-alapú szuszpenziókat, emulziókat, olajdiszperziókat, kenőcsöket, porozó és szóró készítményeket vagy granulátumokat is belőlük. Ezeket a készítményeket permetezéssel, ködképzéssel, porozással, szórással vagy öntözéssel alkalmazhatjuk. A készítmény formáját minden esetben a kívánt célnak megfelelően választjuk meg olyanra, hogy az adott körülmények között a hatóanyag legfinomabb eloszlását biztosítsa.

30 Az (I) általános képletű ciklohexenon-származékok általában alkalmasak arra, hogy belőlük közvetlenül felhasználható készítményekként oldatokat, emulziókat, kenőcsöket vagy olajdiszperziókat állítsunk elő. Hordozóanyagként használhatók középestől magasig terjedő forráspontú ásványolaj-frakciók pl. kerozin vagy gázolaj, továbbá kátrányolaj, növényi vagy állati olajok, alifás, ciklikus vagy aromás szénhidrogének, pl. toluol, xilol, paraffin, tetrahidronaftalin, alkilezett naftalin vagy ezek származékai, továbbá metanol, etanol, propanol, ciklohexanol, ciklohexanon, klór-benzol, izoforon vagy erősen poláros oldószerek, pl. N,N-dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, N-metil-pirrolidon vagy víz.

Vizes alapú alkalmazási formák emulzió-koncentrátumokból, diszperziókból, kenőcsökből, nedvesíthető porokból vagy vízben diszpergálható granulátumokból állíthatók elő a szükséges mennyiségű víz hozzáadásával. Az emulziók, kenőcsök vagy olajdiszperziók előállításához a hatóanyagot először vagy egy olajban vagy egy oldószerben feloldjuk, majd nedvesítő-, tapadásfokozó-, diszpergáló- vagy emulgeálószeres segítségével vízben elhomogenizáljuk. Készíthetők azonban a hatóanyagokból és a nedvesítő-, tapadásfokozó-, diszpergáló- vagy emulgeálószeresekből szükség esetén oldószert vagy olajat is tartalmazó olyan készítmények is, amelyek vízzel hígíthatók.

60 A készítményekben alkalmazható felületaktív anyagok aromás szulfonsavak (lignin-, fenol-, naftalin- vagy dibutil-naftalin-szulfonsav) alkálifém-, alkáliföldfém- vagy ammóniumsói, valamint zsírsavak, alkil- és alkil-aril-szulfonátok, alkil-, lauriléter- és zsíral-

kohol-szulfonátok, a szulfatált hexa-, hepta- és okta-dekanolén sói, zsíralkohol-glikoléterek, a szulfonált naftalin és származékainak formaldehiddel képzett kondenzátumai, a naftalinok és szulfonsavaik fenollal és formaldehiddel képzett kondenzátumai, polioxietilén-alkilfenol-éter, etoxilált izooktil-, oktil- és nonilfenolok, alkilfenol- és tributil fenil-poliglikoléter, alkil-arylpoliéteralkoholok, izotridecil-alkohol, zsíralkohol-etilénoxid kondenzátumok, etoxilált ricinusolaj, polioxietilén-alkiléterek vagy polioxipropilén, laurilalkohol-poliglikoléter-acetát, szorbitészter, lignin-szulfitlúg vagy metilcellulóz lehetnek.

A porkészítmények, porozó- és szórószerkezetek a hatóanyagok és egy vagy több szilárd hordozóanyag összekeverésével állíthatók elő. Granulátumok drázsírozott (átítatott vagy homogén formájúak) a hatóanyagoknak a szilárd hordozóanyaghoz kötésével állíthatók elő. A szilárd hordozók különböző ásványok, pl. kvasav, kovagél, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, mész, kréta, agyag, lösz, dolomit, diatómaföld, kalcium- és magnézium-szulfát, magnéziumoxid, őrlött műanyagok, műtrágyák (pl. ammóniumszulfát, ammóniumfoszfát, ammóniumnitrát, karbamid) és növényi eredetű anyagok (lisztek, fűrészpör, fakéreg- és dióhéjliszt, cellulózpor stb.) valamint bármilyen más szilárd anyag lehetnek.

A készítmények hatóanyagtartalma általában 0,1–95 tömeg%, előnyösen 0,5 és 90 tömeg% között lehet.

A készítmények alkalmazása történhet a növények kikelése előtt (preemergens) vagy kikelés után (posztemergens alkalmazás). Ha a hatóanyag a kultúrnövényt is károsítja, úgy alkalmazhatjuk a szelektor kijuttatási eljárások valamelyikét, amelyek során a permetezőgépet úgy vezetjük, hogy a szer a lehető legkevesébe érje a kultúrnövényt, de borítsa el az alatta kikelt gyomnövényeket és a talaj felületét.

Az alkalmazott hatóanyag-mennyiség függ az évszaktól, a célnövény fajtától és fejlődési állapotától, de általában 0,01–3 kg/ha, előnyösen 0,05–1,0 kg/ha lehet.

A találmány szerinti vegyületek széles gyomirtó hatásspektruma, a kultúrnövényekkel szemben mutatott szelektivitásuk és kedvezően kihasználható növekedésszabályozó hatásuk lehetővé teszik a kultúrnövények igen széles körében való alkalmazásukat. Példaként említjük meg az alábbi kultúrnövényeket:

Latin név:

Magyar név:

<i>Allium cepa</i>	vöröshagyma
<i>Ananas comosus</i>	ananász
<i>Arachis hypogaea</i>	földimogyoró
<i>Asparagus officinalis</i>	spárga
<i>Avena sativa</i>	zab
<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	cukorrépa
<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	takarmányrépa
<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>esculenta</i>	cékla
<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	repce
<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	káposztarepce
<i>Brassica napus</i> var. <i>rapa</i>	tarlórépa
<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	vad tarlórépa

	<i>Camellia sinensis</i>	teacserje
	<i>Carthamus tinctorius</i>	sáfrány
	<i>Carya illinoensis</i>	pekándió
	<i>Citrus limon</i>	citrom
5	<i>Citrus maxima</i>	Pompelmuse/pompelmus vad grape-fruit
	<i>Citrus reticulata</i>	mandarin
	<i>Citrus sinensis</i>	narancs
	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	kávécserje
10	<i>Cucumis melo</i>	dinnye
	<i>Cucumis sativus</i>	uborka
	<i>Cynodon dactylon</i>	csillagpázsit
	<i>Daucus carota</i>	sárgarépa
15	<i>Elaeis guineensis</i>	olajpálma
	<i>Fragaria vesca</i>	szamóca
	<i>Glycine max</i>	szójabab
	<i>Gossypium hirsutum</i> (<i>Gossypium arboreum</i> , <i>Gossypium herbaceum</i> , <i>Gossypium vitifolium</i>)	gyapot
20	<i>Helianthus annuus</i>	napraforgó
	<i>Helianthus tuberosus</i>	csicsóka
	<i>Hevea brasiliensis</i>	kaucsukfa
25	<i>Hordeum vulgare</i>	árpa
	<i>Humulus lupulus</i>	komló
	<i>Ipomoea batatas</i>	édesburgonya
	<i>Juglans regia</i>	diófa
	<i>Lactuca sativa</i>	saláta
30	<i>Lens culinaris</i>	lencse
	<i>Linum usitatissimum</i>	rostlen
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	paradicsom
	<i>Mluc</i> spp.	alma
	<i>Manihot esculenta</i>	manióka
35	<i>Medicago sativa</i>	lucerna
	<i>Mentha piperita</i>	borsosmenta
	<i>Musa</i> spp.	banán-fajták
	<i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>)	dohány
40	<i>Olea europaea</i>	olajfa
	<i>Oryza sativa</i>	rizs
	<i>Panicum miliaceum</i>	köles
	<i>Phaseolus lunatus</i>	holdbab
	<i>Phaseolus mungo</i>	földibab
45	<i>Phaseolus vulgaris</i>	bab
	<i>Pennisetum glaucum</i>	tollborzfü/négerköles
	<i>Petroselinum crispum</i> spp. <i>tuberosum</i>	petrezselyem
	<i>Picea abies</i>	vörösfenyő
50	<i>Abies alba</i>	fehérfenyő
	<i>Pinus</i> spp.	erdeifenyő-fajok
	<i>Pisum sativum</i>	veteményborsó
	<i>Prunus avium</i>	cseresznye
	<i>Prunus domestica</i>	szilva
55	<i>Prunus dulcis</i>	mandula
	<i>Prunus persica</i>	őszibarack
	<i>Pyrus communis</i>	körte
	<i>Ribes sylvestre</i>	ribizke
	<i>Ribes uva-crispa</i>	fekete ribizke
60	<i>Ricinus communis</i>	ricinus

Saccharum officinarum	cukornád
Secale cereale	rozsa
Sesamum indicum	szezám
Solanum tuberosum	burgonya
Sorghum bicolor (s. vulgare)	seprűcirok
Sorghum dochna	cukorcirok
Spinacia oleracea	spenót
Theobroma cacao	kakaócserje
Trifolium pratense	vöröshere
Triticum aestivum	búza
Triticum durum	durumbúza
Vaccinium corymbosum	termesztett áfonya
Vaccinium vitis-idaea	áfonya
Vicia faba	lóbab
Vigna sinensis	
(v. unguiculata)	fehérborsó
Vitis vinifera	szőlő
Zea mays	kukorica

A hatásspektum szélesítése és szinergikus hatásfokozódás érhető el, ha az (I) általános képletű ciklohexenon-származékokat egymással vagy ismert herbicidekkel vagy növekedés szabályozókkal együtt, keverék formájában alkalmazzuk. A keverékekben alkalmazható hatóanyagokra példaként említjük a diazinokat, a nitroanilineket, az N-fenilkarbamátokat, a tiolkarbamátokat, a halogénkarbonsavakat, a triazinokat, az amidokat, a karbamidokat, a difenilétereket, a triazinokat, az uracileket, a benzofurán-származékokat, a kinolinkarbonsavakat, a ciklohexenonokat, a (hetero)-ariloxifenoxi-propionsavakat, valamint a fentiek sóit, észtereit vagy amidjait éppúgy, mint bármely más szóba jöhető hatóanyagot.

További előnyös hatás érhető el, ha az (I) általános képletű ciklohexenon-származékokat vagy azokat tartalmazó gyomirtó készítményeket más célú növényvédőszerrel, így rovarirtó, gombaölő vagy baktérium elleni szerekkel együtt alkalmazzuk. Fontos a növények táplálkozási hiánybetegségeinek megszüntetését célzó ásványisó- és tápoldatokkal való keverhetőség is.

Az alábbiakban az (I) általános képletű vegyületek előállításának egyes lépéseit példákön keresztül mutatjuk be. A példákban szereplő százalékok és arányok tömegszázalékok és tömegarányt jelentenek, ha másképp nem jelöljük.

1. Heterociklusos klórmetil-vegyületek előállítása

a) 5-klórmetil-3-(2-piridil)-izoxazol

122 g 2-piridil-aldoximot, 500 ml diklór-metánt, 15 g nátrium-dihidrogén-foszfát-dihidrátot, 18 g dinátrium-hidrogén-foszfát-dihidrátot és 150 g propargil-kloridot 1500 g vízzel és 774 g 14 t%-os nátrium-hipoklorit-oldattal keverünk össze szobahőmérsékleten. Az elegyet 10 órán át keverjük, ezután a fázisokat elválasztjuk, a vizes fázist 2×150 ml diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, nátrium-szulfáttal vízmentesítjük, és bekonzentráljuk. 170 g barna, szilárd anyagot kapunk, amely további tisztítás nélkül használható.

b) 5-klórmetil-3-ciklopentil-1,2,4-oxadiazol

100 g hidroxil-amin-hidrokloridot 360 ml vízben feloldunk és 25 °C hőmérsékleten, részletekben 122 g

5 nátrium-hidrogén-karbonátot adunk hozzá, majd 400 ml etanolban oldott 138 g ciklopentán-karbonsavnitril csepegtetünk az elegyhez. A reakciót 10 órán át 80 °C-on, reflux-hűtő alatt folytatjuk, majd az elegyet lehűtjük és bekonzentráljuk. A maradékot etil-acetát és víz 1:1 térfogatarányú keverékével oldjuk, és elkeverjük. A szerves fázist elkülönítjük, a vizes fázist etil-acetáttal kétszer extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítjük, vízmentesítjük, és bekonzentráljuk. 166 g fehér, szilárd anyagot kapunk, amit részletekben adagolunk 99,4 g klór-acetil-klorid, 600 ml toluol és 0,5 g p-toluolszulfonsav keverékéhez. A reakcióelegyet addig forraljuk, amíg a reakcióban keletkezett víz el nem távozik, ezután 250 ml vizet adunk az elegyhez és 10 t%-os nátrium-hidroxid oldattal közömbösítjük. A fázisokat elválasztjuk, a vizes fázist toluollal háromszor extraháljuk, az egyesített szerves fázisokat vízmentesítjük, és bekonzentráljuk. Sötétbarna folyadékot kapunk, amit frakcionált lepárlással tisztítunk; a termék 100 g színtelen folyadék, aminek forráspontja 0,01 kPa nyomáson 85–87 °C.

5 c) 3-terc-butil-5-(hidroxil-metil)-5-metil-izoxazolin 303 g (3,0 mól) pivalin-aldoxim, 216 g (3,0 mól) 2-metil-alkilalkohol, 500 ml diklór-metán, 800 ml víz, 80,1 g (0,45 mól) 15 mól%-os dinátrium-hidrogén-foszfát-oldat és 23,4 g (0,15 mól) 5 mól%-os nátrium-dihidrogén-foszfát-oldat keverékéhez 1596 g (3,0 mól) 14%-os nátrium-hipoklorit-oldatot adunk, majd az elegyet egy éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük. Ezután a fázisokat elválasztjuk, a vizes fázist diklór-metánnal kétszer extraháljuk, a szerves fázisokat egyesítjük, vízmentesítjük és bekonzentráljuk. A kapott színtelen folyadékot vákuumban frakcionáltan desztilláljuk; a termék 401 g színtelen olaj, amely állás során megkristályosodik; forráspontja 0,001 kPa nyomáson 80–84 °C.

50 d) 3-terc-butil-5-formil-5-metil-izoxazolin 83,8 g (0,66 mól) oxalil-kloridot oldunk 750 ml diklór-metánban és –60 °C-on 300 ml diklór-metánban oldott 117 g (1,5 mól) dimetil-szulfoxidhoz csepegtetjük. A reakcióelegyet 15 percig keverjük ezen a hőmérsékleten, majd hozzáadunk 102,6 g (0,6 mól) 3-terc-butil-5-(hidroxil-metil)-5-metil-izoxazolin és további 15 percen át keverjük. Az elegyhez hozzácsepegtetünk 303,6 g (3,0 mól) trietil-amint, még 10 percig keverjük, felmelegítjük 25 °C-ra és 1,8 liter vizet adunk hozzá. 10 perc után a fázisokat elválasztjuk, a vizes fázist 2×600 ml diklór-metánnal extraháljuk, az egyesített szerves fázist 3×450 ml 1 N sósavoldattal és 450 ml nátrium-karbonát oldattal mossuk, vízmentesítjük, és bekonzentráljuk. 100 g sárgás folyadékot kapunk, amit 0,2 mbar vákuumban frakcionáltan desztillálunk. A termék 77,4 g színtelen folyadék, aminek forráspontja 0,04–0,02 kPa nyomáson 58–62 °C.

2. (V) általános képletű vinil-ketonok előállítása

55 a) 4-[3-(2-Piridil)-izoxazol-5-il]-bután-2-on 300 ml kloroformban oldunk 100 g 5-(klór-metil)-3-(2-piridil)-izoxazol és 175 g trifenil-foszfát, majd az elegyet két napon át visszafolyó hűtő alatt forralva keverjük. Lehűtés és bepárlás után a maradékot terc-

butil-metil-éterrel elkeverjük, majd a szilárd, barna terméket kinyerjük, és megszáritjuk. Az így kapott 210 g foszfóniumsót 113 g 40%-os vizes metil-glioxál oldattal, 250 ml vízzel és diklór-metánnal elegyítjük, 25 °C-on kis adagokban 46 g nátrium-hidrogén-karbonátot adunk hozzá. Egy óra keverés után a fázisokat szétválasztjuk, a vizes fázist diklór-metánnal kétszer extraháljuk, az egyesített fázist bepároljuk, majd a terméket terc-butil-metil-éterrel mossuk. 100 g világosbarna szilárd anyagot kapunk, ami további tisztítás nélkül használható.

b) 4-[3-(2-Tetrahidropiranyl)-izoxazol-5-il]-3-butén-2-on

47 g 1-(trifenil-foszforanilidén)-2-propanont oldunk 50 ml diklór-metánban, és 27 g 5-formil-3-(2-tetrahidropiranyl)-izoxazol-5-il]-3-butén-2-ont, majd a reakcióelegyet 1 napon át szobahőmérsékleten keverjük, majd bepároljuk, és a maradékot terc-butil-metil-éterrel elkeverjük. A trifenil-foszfonoxidok eltávolítása után 43 g sárgás olaj marad vissza.

c) 4-(3-terc-Butil-5-metil-izoxazolin-5-il)-3-butén-2-on

200 ml diklór-metánban feloldott 79 g (0,25 mól) 1-(trifenil-foszforanilidén)-2-propanonhoz 35 g (0,21 mól) 3-terc-butil-5-formil-5-metil-izoxazol-5-il]-3-butén-2-ont, majd a reakcióelegyet 8 órán keresztül 40 °C-on tartjuk, majd terc-butil-metil-éterrel elkeverjük. A csapadékot eltávolítjuk, a szűrletet bekonzentráljuk. 43 g sárgás, lassan kristályosodó olajos terméket kapunk.

3. (VIII) általános képletű 3-hidroxi-2-ciklohexén-1-on származékok előállítása

a) 3-Hidroxi-5-[3-(3-tetrahidrofuril)-izoxazol-5-il]-2-ciklohexén-1-on

10,6 g dimetil-malonátot 300 ml metanolban oldunk, hozzáadunk 14,4 g 30%-os metanos nátrium-metilát oldatot és 16,0 g 4-[3-(3-tetrahidrofuril)-izoxazol-5-il]-3-butén-2-ont, majd a reakcióelegyet 1 napon át szobahőmérsékleten keverjük. Az oldószert eltávolítjuk, a maradékot 10%-os nátrium-hidroxid oldattal oldjuk, és 24 órán át szobahőmérsékleten keverjük. A lúgos fázist terc-butil-metil-éterrel mossuk, végül koncentrált sósavval pH=2-re savanyítjuk, és 2 órát 85 °C-on melegítjük. A keletkezett szilárd terméket szűrjük, vízzel mossuk, és szárítjuk. 12,3 g krémszínű, szilárd anyagot kapunk, aminek olvadáspontja 142–144 °C.

b) 5-(3-szek-Butil-5-metil-izoxazolin-5-il)-3-hidroxi-2-ciklohexén-1-on

31,7 g (0,24 mól) malonsav-dimetil-észtert 300 ml metanolban oldunk és 30 °C alatti hőmérsékleten 43,2 g (0,24 mól) 30%-os metanos nátrium-metilát oldatot, majd 50 ml metanolban oldott 50,2 g (0,24 mól) 4-(3-szek-butil-5-metil-izoxazolin-5-il)-3-butén-2-ont adunk hozzá. 24 órán át szobahőmérsékleten reagáltatjuk, majd az oldószert vákuumban elpárologtatjuk.

A maradékot 400 ml 10%-os nátrium-hidroxid oldattal oldjuk, és egy napig 25 °C-on keverjük. A lúgos fázist terc-butil-metil-észterrel kétszer extraháljuk, és

50 °C-on sósavval pH=5-re állítjuk be. Két órán át 85 °C-on keverjük, és tovább savasítjuk pH=3-ig, utána a vizes fázist diklór-metánnal extraháljuk, az extraktumot vízzel mossuk, vízmentesítjük, és bepároljuk. 56 g vörös színű olajat kapunk.

4. (II) általános képletű 2-acil-3-hidroxi-2-ciklohexén-1-on-származékok előállítása

a) 2-Butiril-3-hidroxi-5-[3-(3-tetrahidrofuril)-izoxazol-5-il]-2-ciklohexén-1-on

10 A 3a) szerint előállított diketonból 12 g-ot oldunk 300 ml tetrahidrofuránban, 5,4 g trietil-amint és 5,6 g butiril-kloridot adunk hozzá. A reakcióelegyet 24 órán át szobahőmérsékleten keverjük, majd vizet adunk hozzá, és diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázist egyszer mossuk vízzel, majd vízmentesítjük, és bepároljuk. 15,2 g narancssárga olaj marad vissza, amit 150 ml diklór-metánnal oldunk, és 3,0 g 4-(N,N-dimetil-amino)-piridinnel elegyítjük. 3 nap múlva a reakcióelegyet 10%-os sósavoldattal kikeverjük, és bepároljuk. 14,1 g sárgás szilárd anyagot nyerünk, amelynek olvadáspontja 102–104 °C.

b) 5-(szek-Butil-5-metil-izoxazolin-5-il)-2-butiril-3-hidroxi-2-ciklohexén-1-on

25 A 3b) szerint előállított diketon 28 g-ját (0,11 mól) 300 ml tetrahidrofuránban feloldjuk, majd 13,1 g (0,13 mól) trietil-amint és 13,8 g (0,13 mól) butiril-kloridot adunk hozzá. A továbbiakban a 4a) szerint járunk el. 10,2 g sárgás, szilárd terméket nyerünk, amelynek olvadáspontja 53–55 °C.

30 5. Az (I) általános képletű ciklohexenon-oxim-éter-származékok előállítása

a) 2-[1-(Etoxi-imino)-butil]-3-hidroxi-5-[3-(3-tetrahidrofuril)-izoxazol-5-il]-2-ciklohexén-1-on

35 A 4a) szerint előállított acil-vegyület 3,0 g-ját 0,9 g nátrium-hidrogén-karbonáttal, 1,1 g etoxi-amin-hidrokloriddal és 100 ml metanollal 24 órán át 25 °C-on keverjük, majd bepároljuk. A maradékot etil-acetáttal oldjuk, és kromatográfiával tisztítjuk, 2,5 g sárgás, szilárd terméket kapunk (3.9 vegyület), amelynek olvadáspontja 58–60 °C.

b) 2-[1-(Etoxi-imino)-butil]-3-hidroxi-5-(3-izopropil-5-metil-izooxazolin-5-il)-2-ciklohexén-1-on

45 100 ml metanolban elkeverünk 3,5 g (11 mmól) 4b) szerint készített acil-vegyületet, 1,0 g (12 mmól) nátrium-hidrogén-karbonátot és 1,1 g (12 mmól) etoxi-amin-hidrokloridot. Az elegyet 24 órán át szobahőmérsékleten keverjük, bepároljuk, felvesszük 50 ml 10%-os nátrium-hidroxid-oldatban, és diklór-metánnal mossuk. A vizes fázist tömény sósavoldattal savasítjuk, a kiváló anyagot eltávolítjuk, a szűrletet diklór-metánnal kétszer átmoszuk. A szerves fázisokat egyesítjük, vízmentesítjük, és bepároljuk. A termék 3,3 g sárgás, szilárd anyag (8.17 vegyület), amelynek olvadáspontja 85 °C.

50 A táblázatokban felsorolt (I) általános képletű vegyületeket a fent bemutatottakhoz hasonló módon lehet előállítani. A 7. táblázatban azok a vegyületek vannak felsorolva, amelyeket nem állítottunk elő szilárd alakban. Azok a vegyületek, amelyek fizikai adatai hiányoznak, a többivel analóg módon állíthatók elő.

1. táblázat

Az (IA) általános képletű vegyületek kémiai szerkezete és olvadáspontja

Vegyület száma	E	Kötéshelyzete	X	Y	R ²	Op. (°C)	
1.1	S	2	2-tienil	H	n-propil	etil	51–52
1.2	S	2	2-tienil	H	n-propil	allil	53–55
1.3	S	2	2-tienil	H	n-propil	(E)-2-butenil	56–57
1.4	S	2	2-tienil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	65–67
1.5	S	2	2-tienil	H	etil	etil	
1.6	S	2	2-tienil	H	etil	allil	47–48
1.7	S	2	2-tienil	H	etil	(E)-2-butenil	75–77
1.8	S	2	2-tienil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	58–61

2. táblázat

Az (IB) általános képletű vegyületek kémiai szerkezete

Vegyület száma	E	Kötés helyzete	X	Y	R ²	R ¹
2.6	0	2	ciklohexil	H	etil	etil
2.7	0	2	ciklohexil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil
2.8	0	2	ciklohexil	H	n-propil	alil

3. táblázat

Az (IC) általános képletű vegyületek kémiai szerkezete és olvadáspontja

Vegyület száma	E	Kötéshelyzete	X	Y	R ²	R ¹	Op. (°C)
3.1	O	5	2-tetrahidrofuranil	H	etil	etil	83
3.2	O	5	2-tetrahidrofuranil	H	etil	allil	
3.3	O	5	2-tetrahidrofuranil	H	etil	(E)-2-butenil	86–87
3.4	O	5	2-tetrahidrofuranil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	84
3.5	O	5	2-tetrahidrofuranil	H	n-propil	etil	
3.6	O	5	2-tetrahidrofuranil	H	n-propil	allil	
3.7	O	5	2-tetrahidrofuranil	H	n-propil	(E)-2-butenil	56–57
3.8	O	5	2-tetrahidrofuranil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	67–68
3.9	O	5	3-tetrahidrofuranil	H	n-propil	etil	58–60
3.10	O	5	3-tetrahidrofuranil	H	n-propil	allil	45–49
3.11	O	5	3-tetrahidrofuranil	H	n-propil	(E)-2-butenil	
3.12	O	5	3-tetrahidrofuranil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	
3.13	O	5	2-tetrahidropiranil	H	etil	etil	56–58
3.14	O	5	2-tetrahidropiranil	H	etil	allil	47–48
3.15	O	5	2-tetrahidropiranil	H	etil	(E)-2-butenil	93–94
3.16	O	5	2-tetrahidropiranil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	101–102
3.17	O	5	2-tetrahidropiranil	H	n-propil	etil	
3.18	O	5	2-tetrahidropiranil	H	n-propil	allil	
3.19	O	5	2-tetrahidropiranil	H	n-propil	(E)-2-butenil	
3.20	O	5	2-tetrahidropiranil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	74
3.21	O	5	3-tetrahidropiranil	H	n-propil	etil	52–54
3.22	O	5	3-tetrahidropiranil	H	n-propil	(E)-2-butenil	53–55
3.23	O	5	4-tetrahidropiranil	H	etil	etil	131–133
3.24	O	5	4-tetrahidropiranil	H	etil	allil	106–109

Vegyület száma	E	Kötéshelyze- te	X	Y	R ²	R ¹	Op. (°C)
3.25	O	5	4-tetrahidropiránil	H	etil	(E)-2-butenil	94-97
3.26	O	5	4-tetrahidropiránil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	100-102
3.27	O	5	4-tetrahidropiránil	H	n-propil	etil	108-109
3.28	O	5	4-tetrahidropiránil	H	n-propil	allil	
3.29	O	5	4-tetrahidropiránil	H	n-propil	(E)-2-butenil	
3.30	O	5	4-tetrahidropiránil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	75-77
3.31	O	5	3-tetrahidropiránil	H	etil	etil	
3.32	O	5	3-tetrahidropiránil	H	etil	(E)-4-fenil-2-butenil	
3.33	O	5	3-tetrahidropiránil	etil	n-propil	etil	
3.35	O	5	3-tetrahidropiránil	H	n-propil	(E)-2-butenil	
3.50	O	5	2-furil	H	etil	etil	120-121
3.51	O	5	2-furil	H	etil	allil	83
3.52	O	5	2-furil	H	etil	(E)-2-butenil	109-110
3.53	O	5	2-furil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	108-109
3.54	O	5	2-furil	H	n-propil	etil	olaj
3.55	O	5	2-furil	H	n-propil	allil	56-57
3.56	O	5	2-furil	H	n-propil	(E)-2-butenil	73-74
3.57	O	5	2-furil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	100-101
3.58	O	5	3-piridil	H	n-propil	etil	117-119
3.59	O	5	3-piridil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	
3.61	O	5	3-piridil	H	n-propil	(E)-2-butenil	108-110
3.62	O	5	2-piridil	H	etil	etil	73
3.63	O	5	2-piridil	H	etil	(E)-2-butenil	93
3.65	O	5	2-piridil	H	n-propil	etil	75
3.66	O	5	2-piridil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	84
3.67	O	5	2-piridil	H	n-propil	(E)-2-butenil	63-64
3.68	O	5	2-piridil	H	n-propil	allil	olaj
3.69	O	5	2-piridil	H	etil	allil	75-76
3.70	O	5	2-piridil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	112

4. táblázat

Az (ID) általános képletű vegyületek kémiai szerkezete

Vegyület száma	E	X	Kötéshelyzete	R ³	R ²	R ¹
4.1	S	4-piridil	4	H	etil	2-klóretil
4.2	S	4-piridil	4	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil
4.4	S	4-piridil	4	H	n-propil	etil

5. táblázat

Az (IE) általános képletű vegyületek kémiai szerkezete és olvadáspontja

Vegyület száma	E	Kötés helyzete	X	R ²	R ¹	Op. (°C)
5.1	O	5	ciklopropil	n-propil	etil	olaj
5.2	O	5	ciklopropil	n-propil	allil	olaj
5.3	O	5	ciklopropil	n-propil	(E)-2-butenil	olaj
5.4	O	5	ciklopropil	etil	etil	olaj
5.5	O	5	ciklopropil	etil	(E)-2-butenil	olaj
5.6	O	5	ciklopentil	n-propil	etil	
5.7	O	5	ciklopentil	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	
5.8	O	5	ciklopentil	etil	etil	

Vegyület száma	E	Kötés helyzete	X	R ²	R ¹	Op. (°C)
5.9	O	5	ciklohexil	etil	2-butinil	
5.10	O	5	ciklohexil	etil	allil	
5.11	O	5	ciklohexil	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	
5.17	O	5	2-piridil	n-propil	2-fluoretill	
5.18	O	5	2-piridil	n-propil	etil	
5.19	S	5	ciklopropil	n-propil	etil	
5.20	S	5	ciklopropil	etil	allil	
5.21	S	5	ciklopropil	etil	(E)-2-butenil	
5.22	O	5	ciklopropil	etil	allil	
5.23	O	5	ciklohexil	n-propil	etil	olaj
5.24	O	5	ciklohexil	n-propil	allil	olaj
5.25	O	5	ciklohexil	n-propil	(E)-2-butenil	olaj
5.26	O	5	ciklopentil	n-propil	(E)-2-butenil	olaj

6. táblázat

Az (IF) általános képletű vegyületek kémiai szerkezete

Vegyület száma	E	X	R ²	R ¹	Op. (°C)
6.1	O	ciklopentil	etil	etil	
6.2	O	ciklopentil	etil	allil	
6.3	O	ciklopentil	etil	(E)-4-(3-metilfenil)-2-butenil	
6.7	S	ciklopropil	etil	allil	
6.8	S	ciklopropil	n-propil	2-propinil	
6.9	S	ciklopropil	n-propil	(E)-4-(3-nitrofenil)-2-butenil	
6.10	S	2-furil	etil	etil	
6.11	S	2-furil	etil	(E)-2-butenil	

7. táblázat

Az ¹H-NMR spektrumokat deuterált kloroformban vagy hexadeuterált dimetilszulfoxidban vettük fel tetrametil-szilán belső standard mellett. A jellemző rezonancia-sávok (ppm) multiplicitásának jelzései: s=egyszeres, d=kétszeres, t=háromszoros, q=négyszeres, m=többszörös

Vegyület sz.	rezonancia-sávok				
1.5	1.16(t,3H)	1.34(t,3H)	3.59(m,1H)	4.12(q,2H)	
3.2	1.14(t,3H)	2.93(t,2H)	4.56(d,2H)	6.08(s,1H)	
3.5	1.03(t,3H)	1.39(t,3H)	4.17(q,2H)	6.13(s,1H)	
3.6	1.02(t,3H)	1.61(,6",2H)	4.46(d,2H)	6.13(s,1H)	
3.11	0.97(t,3H)	1.77(d,3H)	4.46(d,2H)	5.97(s,1H)	
3.12	0.96(t,3H)	1.53(,6",2H)	2.88(t,2H)	4.54(d,2H)	5.97(s,1H)
3.17	0.96(t,3H)	1.30(t,3H)	4.10(q,2H)	6.11(s,1H)	
3.18	0.97(t,3H)	4.56(d,2H)	6.12(s,1H)		
3.19	0.92(t,3H)	1.76(d,3H)	4.44(d,2H)	6.10(s,1H)	
3.28	0.96(t,3H)	2.94(t,2H)	4.55(d,2H)	5.93(s,1H)	
3.29	0.97(t,3H)	1.76(d,3H)	4.45(d,2H)	5.93(s,1H)	
3.54	1.00(t,3H)	1.35(t,3H)	2.97(t,2H)	4.14(q,2H)	6.35(2,1H)
5.1	0.97(t,3H)	1.33(t,3H)	2.94(t,2H)	4.12(q,2H)	
5.2	0.96(t,3H)	2.92(t,2H)	4.55(d,2H)		
5.3	0.95(t,3H)	4.47(d,2H)			

Vegyület sz.	rezonancia-sávok				
5.4	1.14(t,3H)	1.35(t,3H)	4.13(q,2H)		
5.5	1.13(t,3H)	1.77(d,3H)	4.45(d,2H)		

8. táblázat

Az (IG) általános képletű vegyületek kémiai szerkezete és olvadáspontja

Vegyület száma	Yn	X	R ²	R ¹	Op. (°C)
8.1	3-etil, 5-metil	H	n-propil	etil	55–56
8.2	3-etil, 5-metil	H	n-propil	allil	olaj
8.3	3-etil, 5-metil	H	n-propil	(E)-2-butenil	olaj
8.4	3-etil, 5-metil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	olaj
8.5	3-i-propil	H	etil	etil	olaj
8.6	3-i-propil	H	etil	allil	olaj
8.7	3-i-propil	H	etil	(E)-2-butenil	olaj
8.8	3-i-propil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	olaj
8.9	3-i-propil	H	n-propil	etil	olaj
8.10	3-i-propil	H	n-propil	allil	olaj
8.11	3-i-propil	H	n-propil	(E)-2-butenil	olaj
8.12	3-i-propil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	olaj
8.13	3-i-propil, 5-metil	H	etil	etil	65
8.14	3-i-propil, 5-metil	H	etil	allil	58
8.15	3-i-propil, 5-metil	H	etil	(E)-2-butenil	67–68
8.16	3-i-propil, 5-metil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	olaj
8.17	3-i-propil, 5-metil	H	n-propil	etil	85
8.18	3-i-propil, 5-metil	H	n-propil	allil	65–66
8.19	3-i-propil, 5-metil	H	n-propil	(E)-2-butenil	77–78
8.20	3-i-propil, 5-metil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	80–81
8.21	3,5-di-izo-propil	H	etil	etil	
8.22	3,5-di-izo-propil	H	etil	allil	
8.23	3,5-di-izo-propil	H	etil	(E)-2-butenil	
8.24	3,5-di-izo-propil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	
8.25	3,5-di-izo-propil	H	n-propil	etil	
8.26	3,5-di-izo-propil	H	n-propil	allil	
8.27	3,5-di-izo-propil	H	n-propil	(E)-2-butenil,	
8.28	3,5-di-izo-propil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	
8.29	3-i-propil, 5-benzil	H	etil	etil	65–68
8.30	3-i-propil, 5-benzil	H	etil	allil	olaj
8.31	3-i-propil, 5-benzil	H	etil	(E)-2-butenil	olaj
8.32	3-i-propil, 5-benzil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	olaj
8.33	3-i-propil, 5-benzil	H	n-propil	etil	89–92
8.34	3-i-propil, 5-benzil	H	n-propil	etil	
8.35	3-i-propil, 5-benzil	H	n-propil	allil	83–85
8.36	3-i-propil, 5-benzil	H	n-propil	(E)-2-butenil	olaj
8.37	3-i-propil, 5-benzil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	olaj
8.39	3-i-butil, 5-metil	H	etil	etil	61–63
8.40	3-i-butil, 5-metil	H	etil	allil	olaj

Vegyület száma	Yn	X	R ²	R ¹	Op. (°C)
8.41	3-i-butil, 5-metil	H	etil	(E)-2-butenil	48–50
8.42	3-i-butil, 5-metil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	olaj
8.43	3-i-butil, 5-metil	H	n-propil	etil	66–68
8.44	3-i-butil, 5-metil	H	n-propil	allil	63–65
8.45	3-i-butil, 5-metil	H	n-propil	(E)-2-butenil	57–59
8.46	3-i-butil, 5-metil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	olaj
8.47	3-s-butil, 5-metil	H	etil	etil	
8.48	3-s-butil, 5-metil	H	etil	etil	olaj
8.49	3-s-butil, 5-metil	H	etil	allil	olaj
8.50	3-s-butil, 5-metil	H	etil	(E)-2-butenil	olaj
8.51	3-s-butil, 5-metil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	olaj
8.52	3-s-butil, 5-metil	H	etil	(E)-4-fenil-2-butenil	
8.53	3-s-butil, 5-metil	H	n-propil	etil	56–59
8.54	3-s-butil, 5-metil	H	n-propil	allil	
8.55	3-s-butil, 5-metil	H	n-propil	(E)-2-butenil	olaj
8.56	3-s-butil, 5-metil	H	n-propil	(E)-3-klór-3-propenil	olaj
8.57	3-s-butil, 5-metil	H	n-propil	(E)-4-(4-metil-fenil)-2-butenil	
8.58	3-t-butil, 5-metil	H	etil	etil	
8.59	3-t-butil, 5-metil	H	etil	allil	
8.60	3-t-butil, 5-metil	H	etil	(E)-2-butenil	
8.61	3-t-butil, 5-metil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	
8.62	3-t-butil, 5-metil	H	etil	(E)-3-klór-2-propenil	
8.64	3-t-butil, 5-metil	H	n-propil	etil	
8.65	3-t-butil, 5-metil	H	n-propil	allil	
8.66	3-t-butil, 5-metil	H	n-propil	(E)-2-butenil	
8.67	3-t-butil, 5-metil	H	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	
8.68	3-t-butil, 5-metil	H	n-propil	metoximetil	

9. táblázat

Az (IG) általános képletű vegyületek kémiai szerkezete és olvadáspontja

Vegyület száma	X	Yn	R ²	R ¹	Op. (°C)
9.1	3-ciklopropil	5-metil	etil	etil	
9.2	3-ciklopropil	5-metil	etil	(E)-2-butenil	
9.3	3-ciklopropil	5-metil	etil	(E)-3-klór-2-propenil	
9.4	3-ciklopropil	5-metil	etil	5-klór-2-tienil	
9.6	3-ciklopentil	5-metil	etil	etil	75
9.7	3-ciklopentil	5-metil	etil	allil	64
9.8	3-ciklopentil	5-metil	etil	(E)-2-butenil	61
9.11	3-ciklopentil	5-metil	n-propil	etil	72
9.12	3-ciklopentil	5-metil	n-propil	allil	52–53
9.13	3-ciklopentil	5-metil	n-propil	(E)-2-butenil	66
9.14	3-ciklopentil	5-metil	n-propil	(E)-3-klór-2-propenil	67–68
9.16	3-ciklohexil	5-metil	etil	etil	
9.17	3-ciklohexil	5-metil	etil	(E)-2-butenil	

9.18	3-ciklohexil	5-metil	n-propil	etil	
9.20	3-ciklohexil	5-metil	n-propil	3-klórpropil	
9.21	3-(3-tetrahidropiranyl)	5-metil	etil	etil	
9.22	3-(3-tetrahidropiranyl)	5-metil	etil	allil	
9.23	3-(3-tetrahidropiranyl)	5-metil	etil	(E)-2-butenil	
9.24	3-(3-tetrahidropiranyl)	5-metil	etil	(E)-3-klór-2-propenil	
9.26	3-(3-tetrahidropiranyl)	5-metil	n-propil	etil	
9.27	3-(3-tetrahidropiranyl)	5-metil	n-propil	allil	
9.28	3-(3-tetrahidropiranyl)	5-metil	n-propil	(E)-2-butenil	
9.29	3-(3-tetrahidropiranyl)	5-metil	n-propil	(E)-3-klórpropenil	

10. táblázat

Néhány vegyület magmágneses rezonancia-spektruma

Az ^1H -NMR spektrumokat deuterált kloroformban vagy hexadeuterált dimetilszulfidban vettük fel tetrametil-szilán belső standard mellett. A jellemző rezonancia-sávok (ppm) multiplicitásának jelzései: s=egyszeres, d=kétszeres, t=háromszoros, q=négyszeres, m=többszörös

Vegyület száma	Rezonancia sávok
8.2	0,98 (t, 3H), 1,18 (t, 3H), 1,57 („6”, 2H), 2,37 (q, 2H), 4,54 (d, 2H)
8.3	0,95 (t, 3H), 1,17 (t, 3H), 1,37 („s”, 3H), 1,76 (d, 3H), 2,34 (q, 2H), 4,45 (d, 2H)
8.4	0,95 (t, 3H), 1,17 (t, 3H), 1,39 („s”, 3H), 2,35 (q, 2H), 4,52 (d, 2H), 6,36 (d, 1H)
8.5	1,14 (t, 3H), 1,19 (d, 6H), 1,33 (t, 3H), 2,92 (q, 2H), 4,12 (q, 2H)
8.6	1,17 (t, 3H), 1,21 (d, 6H), 2,95 (q, 2H), 4,57 (d, 2H)
8.7	1,17 (t, 3H), 1,21 (d, 6H), 1,81 (d, 3H), 2,95 (q, 2H), 4,48 (d, 2H)
8.8	1,14 (t, 3H), 1,18 (d, 6H), 2,88 (q, 2H), 4,52 (d, 2H), 6,35 (d, 1H)
8.9	0,97 (t, 3H), 1,20 (d, 6H), 1,56 („6”, 2H), 4,12 (q, 2H)
8.10	0,98 (t, 3H), 1,19 (d, 6H), 4,55 (q, 2H)
8.11	0,96 (t, 3H), 1,18 (d, 6H), 1,55 („6”, 2H), 1,78 (d, 3H), 4,44 (d, 2H)
8.12	0,94 (t, 3H), 1,18 (d, 6H), 1,53 („6”, 2H), 4,49 (d, 2H), 6,33 (d, 1H)
8.16	1,16 (t, 3H), 1,20 (d, 6H), 1,4 („s”, 3H), 4,53 (d, 2H), 6,47 (d, 1H)

Alkalmazási példák

Az (I) általános képletű ciklohexenon-származékok növényekre gyakorolt hatását üvegházi kísérletekben vizsgáljuk.

A növényeket 300 ml-es műanyag cserepekben, 3% humusztartalmú agyagos homokban neveljük; a vizsgált növények magvait a megkívánt mélységre vetjük.

Preemergens kezelés esetén a vízben emulgeált vagy szuszpendált hatóanyagokat permetezéssel, közvetlenül a vetés után juttatjuk a talaj felszínére; az adag 0,5 kg/ha. A kezelés után a cserepeket belocsoljuk, és átlátszó műanyag fedelet borítunk rájuk. Ilyen körülmények között a növények kikelnek és fejlődnek, ha csak a vizsgált anyag nem befolyásolja azt.

Posztemergens kezelés esetén a növényeket előbb 3–15 cm-es magasságúra neveljük, és csak ezután kezeljük. A növényeket vagy közvetlenül a vizsgálathoz szolgáló cserepekbe vetjük, vagy tömegben csíráztatott növényeket ültetünk át a cserepekbe pár nappal a vizsgálat előtt. Az adagok 0,125 és 0,25 kg/ha; a kezelés utáni lefedés elmarad.

A kísérleteket olyan üvegházban folytattuk, ahol a melegkedvelő növényfajok számára 20–35 °C, a mér-

sékeltöviék számára 10–25 °C hőmérsékletet biztosítottunk. A kísérleteket 2–4 hétig folytattuk, ami alatt a növényeket a szokásos módon ápoltuk, és megfigyeltük. A vizsgálati anyagok hatását 0–100 értéktartárú skálával mértük, ahol a 0 minden szempontból normálisan fejlődő növényeket (a vizsgált anyag hatástalanságát), 100 pedig ki sem kelt vagy teljesen elpusztult növényeket jelent.

Az üvegházi kísérletekben vizsgált növényfajok a következők:

Latin név	Magyar név
50 Avena fatua	Hélazab
Digitaria sanguinalis	Pirókaujjas muhar
Echinochloa crus-galli	Kakaslábű
Lolium multiflorum	Olaszperje
Medicago sativa	Lucerna
55 Setaria viridis	Zöldmuhar
Sinapis alba	Angolmustár
Triticum aestivum	Búza
Zea mays	kukorica

A 8.20 és 8.16 vegyületek 0,5 kg/ha adagban, pre-emergens alkalmazása esetén erős gyomirtó hatást fej-

tenek ki a fűfélékre, míg a kétszikű mustár kifejlődését nem befolyásolják.

A fűféle gyomnövények ellen posztemergensen alkalmazva a 3.23 és 3.24 vegyületek 0,25 kg/ha adagban, a 8.75 és 8.77 vegyületek pedig 0,125 kg/ha adagban hatásosak. A kísérleti növények közül a kétszikű lucernát nem károsították, így ezeknek a vegyületeknek szelektív gyomirtó hatásuk van.

A 3.22 és 3.21 vegyületek posztemergensen alkalmazva, 0,125 kg/ha dózisban alkalmasak a fűféle gyomok búzavetésben történő irtására, mivel a kultúrnövényt nem károsítják.

A vizsgálatokhoz a hatóanyagot 97 tömeg% xiloból és 7 tömeg% Lutensol AP 8-ből (alkil-fenol-polietilén-glikol-éter alapú, emulgeáló- és diszpergáló hatású, nemionos nedvesítőszert) készült eleggyel 10 tömeg%-os emulzióvá dolgoztuk fel, majd felhasználás előtt vízzel a megfelelő alkalmazási koncentrációra (kg/ha) hígítottuk.

A részletes eredményeket a 11–17. táblázatokban ismertetjük.

11. táblázat

A 8.16 és 8.20 számú hatóanyagok gyomfüveket irtó hatása és a *Sinapis alba* mint széleslevelű haszonnövény tűrőképessége növényházban kikelés előtt 0,5 kg/ha hatóanyaggal végzett kezelés esetén:

Hatóanyag jele	Növények károsodása, %		
	<i>Sinapis alba</i>	<i>Echinochloa crus-galli</i>	<i>Lolium multiflorum</i>
8.16	0	100	100
8.20	0	98	100

12. táblázat

A 3.23 és 3.24 számú hatóanyagok gyomfüveket irtó hatása és a lucerna (*Medicago sativa*) tűrőképessége növényházban kikelés után 0,25 kg/ha hatóanyaggal végzett kezelés esetén:

Hatóanyag jele	Növények károsodása, %				
	<i>Medicago sativa</i>	<i>Zea mays</i>	<i>Echinochloa crus-galli</i>	<i>Lolium multiflorum</i>	<i>Setaria viridis</i>
3.23	0	100	100	100	100
3.24	0	100	98	100	100

13. táblázat

A 3.21 és 3.22 számú hatóanyagok gyomfüveket irtó hatása és az őszi búza (*Triticum aestivum*), mint gabonaféle tűrőképessége növényházban kikelés után 0,125 kg/ha hatóanyaggal végzett kezelés esetén:

Hatóanyag jele	Növények károsodása, %				
	<i>Triticum aestivum</i>	<i>Digitaria sanguinalis</i>	<i>Echinochloa crus-galli</i>	<i>Lolium multiflorum</i>	<i>Setaria viridis</i>
3.21	0	100	98	100	98
3.22	0	100	98	100	100

14. táblázat

A 8.57 és 8.77 számú hatóanyagok gyomfüveket irtó hatása és a lucerna (*Medicago sativa*) mint széleslevelű haszonnövény tűrőképessége növényházban kikelés után 0,125 kg/ha hatóanyaggal végzett kezelés esetén:

Hatóanyag jele	Növények károsodása, %		
	<i>Medicago sativa</i>	<i>Avena fatua</i>	<i>Lolium multiflorum</i>
8.75	0	100	100
8.77	0	100	100

15. táblázat

A 8.13 számú hatóanyag gyomfüveket irtó hatása és az őszi búza (*Triticum aestivum*), mint gabonaféle tűrőképessége növényházban kikelés után 0,03 kg/ha hatóanyaggal végzett kezelés esetén:

Növények	Károsodás, %
<i>Triticum aestivum</i>	10
<i>Alopecurus myosuroides</i>	95
<i>Digitaria sanguinalis</i>	85
<i>Echinochloa crus-galli</i>	70
<i>Zea mays</i> (itt gyom)	65

16. táblázat

A 3.7 és 3.11 számú hatóanyagok gyomfüveket irtó hatása növényházban kikelés után 0,25 kg/ha hatóanyaggal végzett kezelés esetén:

Hatóanyag jele	Növények károsodása, %				
	<i>Alopecurus myosuroides</i>	<i>Digitaria sanguinalis</i>	<i>Echinochloa crus-galli</i>	<i>Lolium multiflorum</i>	<i>Setaria italica</i>
3.7	98	98	98	100	100
3.11	100	100	98	100	100

17. táblázat

A 3.7 számú hatóanyag gyomirtó hatása és a tavaszi búza (*Triticum aestivum*) tűrőképessége növényházban kikelés után 0,125 kg/ha hatóanyaggal végzett kezelés esetén:

Növények	Károsodás, %
<i>Triticum aestivum</i>	10
<i>Alopecurus myosuroides</i>	80
<i>Echinochloa crus-galli</i>	80
<i>Lolium multiflorum</i>	100
<i>Setaria italica</i>	98

A következő példákban a találmány szerinti készítmények néhány jellegzetes képviselőjének összetételét ismertetjük.

I. 20 tömegrész 3.7 jelű hatóanyagot 80 tömegrésznyi olyan elegyben oldunk, amely 80 tömegrész xilol,

10 tömegrész (A) emulgeátort (amely 8–10 mól etilén-oxid és 1 mól olajsav-N-monoetanol-amid addíciós terméke), 5 tömegrész dodecil-benzol-szulfonsav-kalciumsót és 5 tömegrész (B) emulgeátort (amely 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj addíciós terméke) tartalmaz. Az oldat 100000 tömegrész vízbe öntésével és finom elosztatásával 0,02 tömeg% hatóanyag-tartalmú vizes diszperziót kapunk.

II. 20 tömegrész 3.11 jelű hatóanyagot 80 tömegrésznyi olyan elegyben oldunk, amely 40 tömegrész ciklohexanont, 30 tömegrész izobutanolt és 20 tömegrész (B) emulgeátort (40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj addíciós terméke) tartalmaz. Az oldat 100000 tömegrész vízbe öntésével és finom elosztatásával 0,02 tömeg% hatóanyag-tartalmú vizes diszperziót kapunk.

III. 20 tömegrész 3.11 jelű hatóanyagot 80 tömegrésznyi olyan elegyben oldunk, amely 25 tömegrész ciklohexanolt, 65 tömegrész 210–280 °C forráspontú ásványolaj-frakciót és 10 tömegrész (B) emulgeátort (amely 40 mól etilén-oxid és 1 mól ricinusolaj addíciós terméke) tartalmaz. Az oldat 100000 tömegrész vízbe öntésével és finom elosztatásával 0,02 tömeg% hatóanyag-tartalmú vizes diszperziót kapunk.

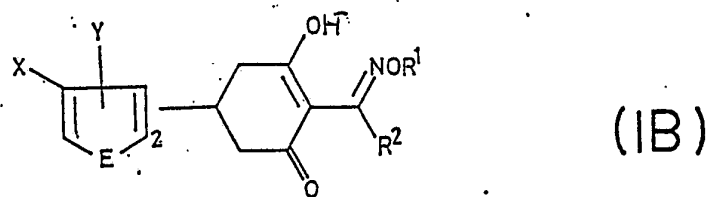
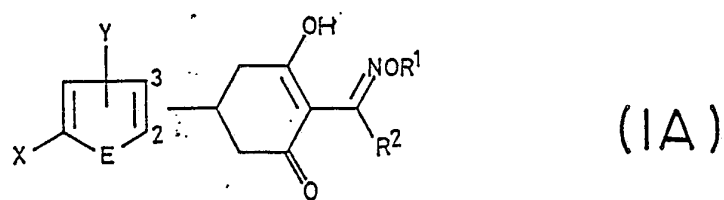
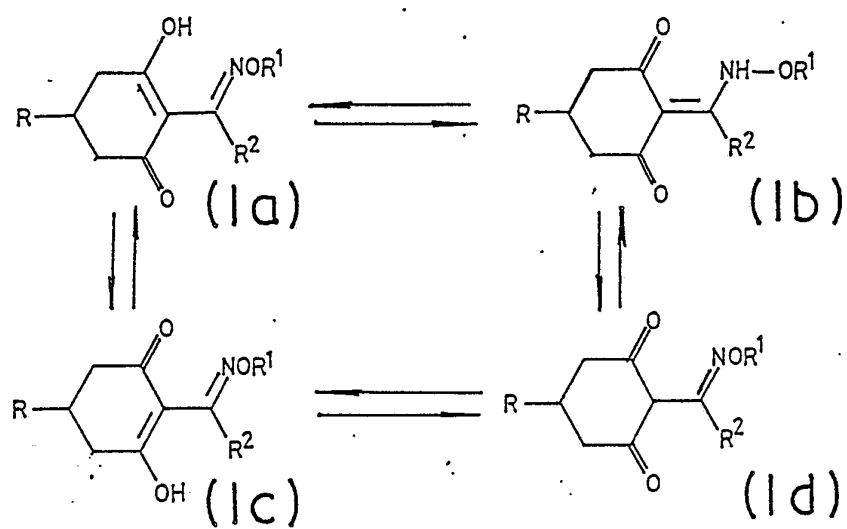
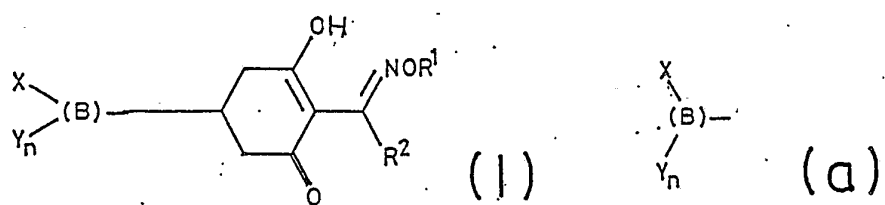
IV. 80 tömegrész 3.22 jelű hatóanyagot 3 tömegrész diizobutil-naftalin- α -szulfonsav-nátriumsóval, 10 tömegrész szulfitszenyílúgból származó ligninszulfonsavnátriumsóval és 7 tömegrész elporított szilikagéllal jól összekeverünk, és kalapácsolomban megőrölünk. A keverék 20000 tömegrész vízben való finom elosztatásával 0,1 tömeg% hatóanyag-tartalmú permetlevet kapunk.

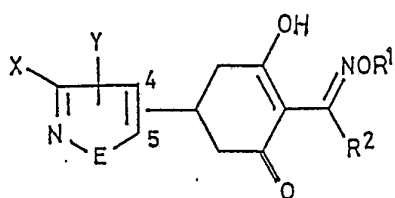
V. 3 tömegrész 8.16 jelű hatóanyagot 97 tömegrész finomszemcsés kaolinnal bensőségesen összekeverünk. Ilyen módon olyan porozószeret kapunk, amely 3 tömeg% hatóanyagot tartalmaz.

VI. 20 tömegrész 8.77 jelű hatóanyagot 2 tömegrész dodecil-benzolszulfonsav-kalciumsóval, 8 tömegrész zsíralkohol-poliglikol-éterrel, 2 tömegrész fenolszulfonsav-karbamid-formaldehid kondenzátum nátriumsójával és 68 tömegrész paraffinos ásványolajjal bensőségesen összekeverünk. Így stabil olajos diszperziót kapunk.

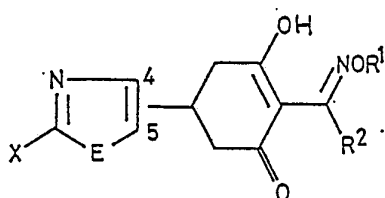
SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Gyomirtó készítmény, *azzal jellemezve*, hogy kö-zömbös adalékanyagokat és hatóanyagként 0,02–95 tö-meg% (I) általános képletű ciklohexenon-származékot – a képletben
- 5 R^1 jelentése 1–6 szénatomszámú alkilcsoport, vagy adott esetben halogénatommal monoszubsztituált 3–6 szénatomszámú alkenilcsoport;
- 10 R^2 1–6 szénatomszámú alkilcsoport;
- B öttagú, egyszeresen vagy kétszeresen telítetlen, egy vagy két nitrogénatomot és/vagy egy oxigén-atomot vagy egy kénatomot tartalmazó heterocik-lus lehet;
- 15 X 3–7 szénatomszámú cikloalkil-csoport, tetrahydro-furanil-, tetrahidropiranil-, furanil-, piridil- vagy ti-nilcsoport, vagy ha B izoxazolinil-csoport, akkor hidrogénatom is lehet.
- Y hidrogénatom, 1–6 szénatomszámú alkilcsoport vagy fenil-(1–4 szénatomos alkil)-csoport;
- 20 n értéke 1 vagy 2, és
- Y hidrogénatomtól eltérő jelentésű, ha B izoxazol-5-il-és X 3-(3–6 szénatomszámú) cikloalkilcsoport – vagy mezőgazdaságilag elfogadható sóját tartalmazza.
- 25 2. Eljárás az (I) általános képletű ciklohexenon-szár-mazékok – a képletben R^1 , R^2 , B, X, Y és n az 1. igénypontban meghatározottak –, valamint sóik előál-lítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képle-tű vegyületet – a képletben R jelentése (a) általános képletű csoport, amelyben B, X, Y és n jelentése a fent megadott, továbbá R^2 jelentése a fenti –
- 30 a) egy $[R^1ONH_3]^+Q^-$ általános képletű hidroxil-amin-származékkal – ahol Q egy aniont jelent – inert oldószerben, 0 °C és 80 °C közötti hőmérsékleten, adott esetben bázis jelenlétében reagáltatunk, vagy
- 35 b) egy R^1ONH_2 általános képletű hidroxilaminnal inert oldószerben, 0 °C és 90 °C közötti hőmérsékleten reagáltatunk, és a kapott vegyületet kívánt esetben sóvá alakítjuk.
- 40

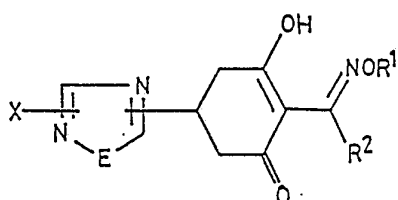




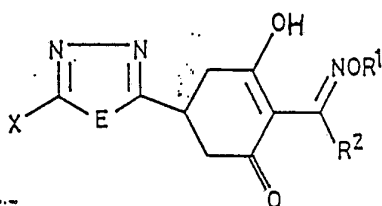
(IC)



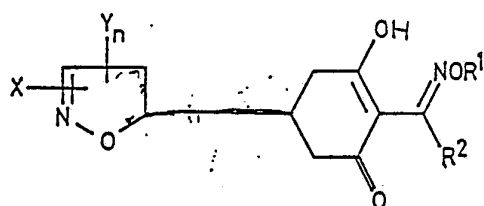
(ID)



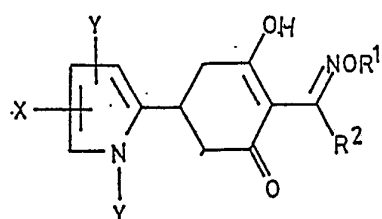
(IE)



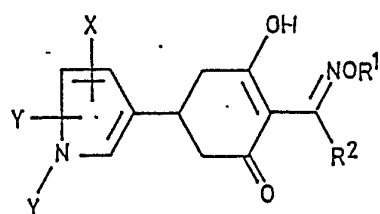
(IF)



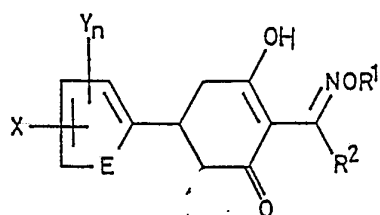
(IG)



(I.01)

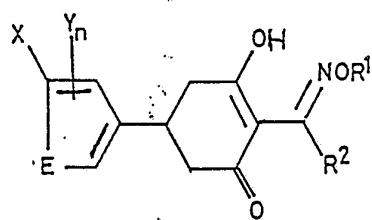


(I.02)



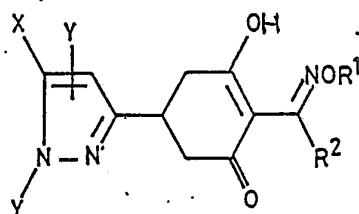
(I.03) E=O

(I.04) E=S

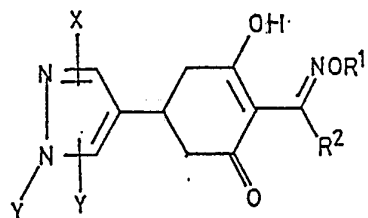


(I.05) E=O

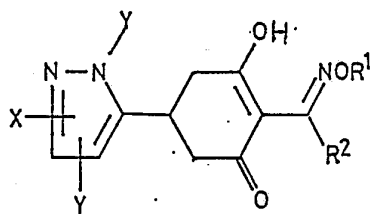
(I.06) E=S



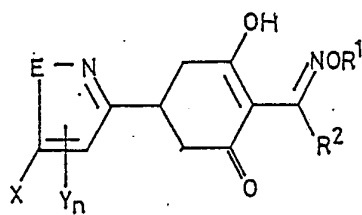
(I.07)



(I.08)

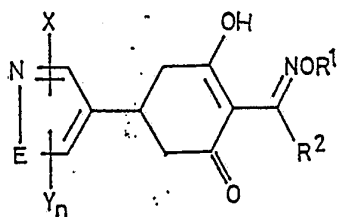


(I.09)



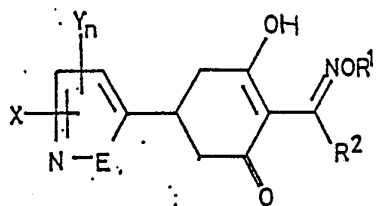
(I.10) E=O

(I.11) E=S



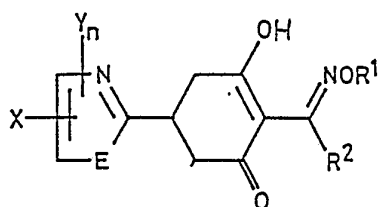
(I.12) E=O

(I.13) E=S



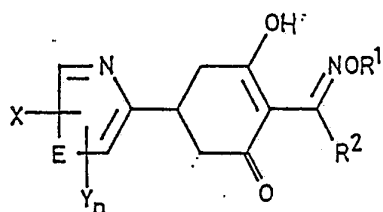
(I.14) E=O

(I.15)



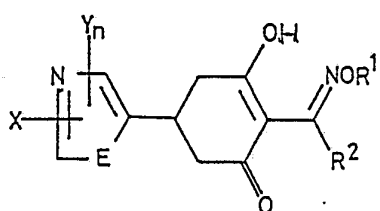
(I.16) E=O

(I.17) E=S



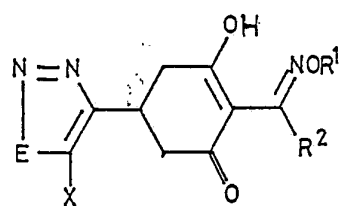
(I.18) E=O

(I.19) E=S



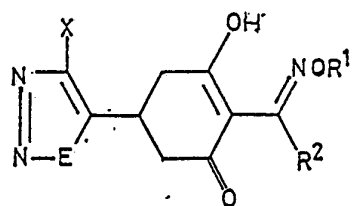
(I.20) E=O

(I.21) E=S



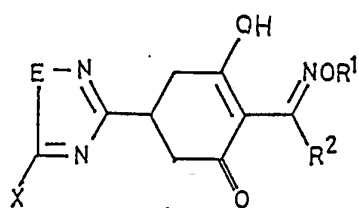
(I.22) E=O

(I.23) E=S



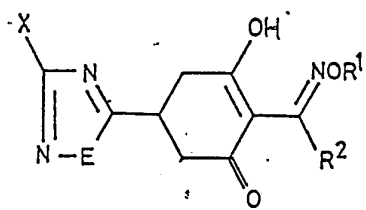
(I.24) E=O

(I.25) E=S



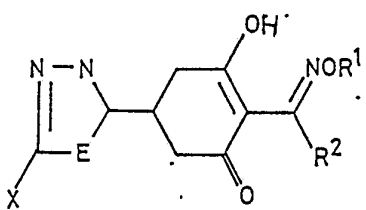
(I.26) E=O

(I.27) E=S



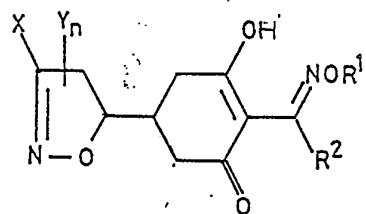
(I.28) E=O

(I.29) E=S



(I.30) E=O

(I.31) E=S



(I.32)

