

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

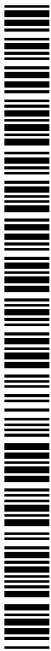


(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Februar 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/010151 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07D 239/26**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08614
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Juli 2001 (25.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **DEGUSSA AG** [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse  
32, 83308 Trostberg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÜTHNER, Thomas**  
[DE/DE]; Graf-Rapoto-Strasse 2, 83308 Trostberg (DE).  
**GRAML, Bernhard** [DE/DE]; Mitterweg 27, 84518  
Garching (DE).
- (74) Anwälte: **WEICKMANN, Franz, Albert** usw.; Weick-  
mann & Weickmann, Postfach 860 820, 81635 München  
(DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.*



**WO 03/010151 A1**

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 4-METHYL PYRIMIDINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 4-METHYLPYRIMIDIN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 4-methyl pyrimidine. A 4,4-dialkoxy-2-butanone is reacted with a formamide salt, optionally in the presence of a solvent or a diluting agent, at temperatures of between 80 and 180 °C. The inventive method enables 4-methyl pyrimidine to be obtained in a significantly more simple manner and in larger quantities than with known methods.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von 4-Methylpyrimidin beschrieben, wobei man ein 4,4-Dialkoxy-2-butanon mit einem Formamidinsalz ggf. in Gegenwart eines Löse- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen von 80 bis 180 °C umsetzt. Auf diese Weise kann 4-Methylpyrimidin auf wesentlich einfachere Weise und gleichzeitig in höheren Ausbeuten erhalten werden, als dies mittels bekannter Verfahren möglich ist.

## Verfahren zur Herstellung von 4-Methylpyrimidin

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 4-Methylpyrimidin, welches ein wertvolles Zwischenprodukt zur Herstellung von Pharmaka und Pflanzenschutzmitteln darstellt.

Die Herstellung von 4-Methylpyrimidin ist im Prinzip bekannt. Neben mehreren sehr umständlichen indirekten Synthesen aus chlorhaltigen 4-Methylpyrimidinen durch Reduktion sind insbesondere Verfahren, bei denen eine C<sub>4</sub>-Komponente mit einer NCN-Komponente umgesetzt wird, zur Herstellung geeignet.

Bredereck et. al. (Org. Synth. Coll. Vol. V, 794, Wiley 1973) beschreiben ein praktikables Verfahren ausgehend von Formamid und 4,4-Dimethoxy-2-butanon, bei dem 4-Methylpyrimidin in einer Ausbeute von 54 bis 63 % erhalten wird. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, dass ein sehr großer Überschuss an Formamid (über 6 mol Formamid pro mol 4,4-Dimethoxy-2-butanon) erforderlich ist. Ein Teil dieses Formamids wird im Verlaufe der Reaktion zu Kohlenmonoxid zersetzt, was Handhabungsprobleme aufwirft. Der Rest des Formamids erschwert wegen seiner lösungsvermittelnden Eigenschaften die nachfolgende Extraktion des Produkts aus Wasser. Zudem benötigt die beschriebene Reaktion sehr hohe Temperaturen (180 bis 190 °C), was zu einer verstärkten Nebenproduktbildung führt.

Die einzig bekannte alternative Direktsynthese ist die in DE-PS 822 086 beschriebene Umsetzung von Formamidinhydrochlorid mit dem kommerziell nicht erhältlichen 1,1,3,3-Tetramethoxybutan und methanolischem HCl.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein technisch einfach durchzuführendes Verfahren zur Herstellung von 4-Methylpyrimidin zu entwickeln, welches die angeführten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern aus technisch verfügbaren

Rohstoffen bei vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen gute Ausbeuten liefert.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass man ein 4,4-Dialkoxy-2-butanon mit einem Formamidinsalz ggf. in Gegenwart eines Löse- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen von 80 bis 180 °C umsetzt. Es hat sich hierbei überraschenderweise gezeigt, dass man mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 4-Methylpyrimidin auf wesentlich einfachere Weise und gleichzeitig in höheren Ausbeuten erhalten kann, als dies mittels bekannter Verfahren möglich ist.

Beim Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung wird also ein 4,4-Dialkoxy-2-butanon als C<sub>4</sub>-Komponente mit einem Formamidinsalz als NCN-Komponente zur Umsetzung gebracht.

Als 4,4-Dialkoxy-2-butanone sind z. B. 4,4-Dimethoxy-2-butanon und 4,4-Diethoxy-2-butanon besonders geeignet, wobei das technisch leicht verfügbare 4,4-Dimethoxy-2-butanon als besonders bevorzugt anzusehen ist.

Geeignete Formamidinsalze sind z. B. entsprechende Salze von Carbonsäuren, Halogenwasserstoffsäuren oder Sauerstoffsäuren und insbesondere das Acetat, das Hydrochlorid und das Sulfat. Diese Formamidinsalze sind auf technisch einfache Weise herstellbar, wie z. B. das Formamidinacetat (vgl. DE-OS 38 08 767).

Die Umsetzung dieser beiden Ausgangssubstanzen kann mit oder ohne Löse- oder Verdünnungsmittel (z. B. Alkoholen, Estern oder Carbonsäuren) sowie mit oder ohne Zusatz weiterer Stoffe, wie z.B. Katalysatoren (insbesondere Säuren oder saure Salze), erfolgen. Bevorzugt wird die Reaktion jedoch ohne Lösemittel oder Zusatz weiterer Stoffe durchgeführt.

Das Molverhältnis des 4,4-Dialkoxy-2-butanons zu Formamidinsalzen liegt vorzugsweise zwischen 1 : 2 bis 2 : 1, insbesondere zwischen 1,2 : 1 bis

1 : 1,2. Die Ausgangsverbindungen können gemeinsam vorgelegt werden, es ist jedoch ohne Weiteres möglich, eine der beiden Ausgangskomponenten während der Reaktion zuzudosieren.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird bei Temperaturen von 80 bis 180 °C, vorzugsweise bei 110 bis 150 °C, durchgeführt. Entstehender Alkohol, wie z.B. Methanol oder Ethanol, kann refluxiert werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird er aber laufend destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die Reaktionsdauer beträgt in der Regel 0,5 bis 48 Stunden, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden.

Nach erfolgter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch vorzugsweise abgekühlt, mit Wasser und einer starken Base, wie z.B. Natronlauge, versetzt und das 4-Methylpyrimidin in bekannter Weise mit einem organischen Lösemittel (wie z. B. t-Butylmethylether) extrahiert und das 4-Methylpyrimidin nach dem Entfernen des Lösemittels destillativ gereinigt, wobei die Aufreinigung vorzugsweise mit Hilfe einer fraktionierten Destillation durchgeführt wird.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, ausgehend von technisch verfügbaren Ausgangsmaterialien 4-Methylpyrimidin in technisch einfacher Weise mit guten Ausbeuten und hohen Reinheiten zu erhalten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher veranschaulichen.

## Beispiele

### Beispiel 1 (Vergleich nach Brederick et. al.)

200 g (1,5 mol) 4,4-Dimethoxy-2-butanon, 375 g (8,3 mol) Formamid, 25 g Ammoniumchlorid und 12,5 g Wasser wurden in einem Dreihalskolben mit Kolonne und Liebigkühler vorgelegt, innerhalb von 1 Stunde auf 185 °C (Badtemperatur) erhitzt und während 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Vom Kolonnenkopf destillierte während dieser Zeit bei einer Kopftemperatur von 50 bis 65 °C eine Flüssigkeit über, welche Methanol, Methylformiat und Ammoniak enthielt und mehrere Tage lang Kohlenmonoxid ausgaste.

Das zähflüssige Reaktionsprodukt wurde mit 500 ml Wasser und 65 g 50 %iger Natronlauge versetzt und dann in einem Flüssig-Flüssig-Extraktor 26 Stunden lang mit t-Butylmethylether extrahiert.

Der Extrakt wurde eingedampft und das Rohprodukt (71,5 g) über eine Kolonne destilliert, wobei zwei Fraktionen gewonnen wurden:

	Kopftemperatur	Auswaage	Gehalt 4-Methylpyrimidin
Fraktion 1	140 - 142°C	41,5 g	97,5 %
Fraktion 2	142 - 144°C	8,5 g	88,3 %

Insgesamt berechnete sich die isolierte Ausbeute zu 34,0 %.

### Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

198,2 g (1,5 mol) 4,4-Dimethoxy-2-butanon wurden in einem Dreihalskolben mit Kolonne und Liebigkühler vorgelegt und auf 140 °C erhitzt. Hierzu wurden in 10 gleichen Portionen 141,9 g (1,36 mol) Formamidinacetat im Verlauf einer Stunde zugesetzt. Während dieser Zeit

sowie während der 4-stündigen Nachreaktionszeit bei 140 °C destillierte laufend reines Methanol ab.

Der Ansatz wurde abgekühlt, mit 100 g Wasser und 65 g 50 %iger Natronlauge versetzt und insgesamt 20 Stunden kontinuierlich mit t-Butylmethylether extrahiert.

Der Extrakt wurde eingedampft und das Rohprodukt (101,8 g) über eine Kolonne destilliert, wobei zwei Fraktionen gewonnen wurden:

	Kopftemperatur	Auswaage	Gehalt 4-Methylpyrimidin
Fraktion 1	140 - 142°C	68,5 g	96,1 %
Fraktion 2	142 - 144°C	14,0 g	94,4 %

Insgesamt berechnete sich die isolierte Ausbeute zu 61,8 %.

### Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

208,2 g (2,0 mol) Formamidinacetat wurden in 100 g reiner Essigsäure suspendiert und auf 80 °C erwärmt. Innerhalb von 2 Stunden wurden 198,2 g (1,5 mol) 4,4-Dimethoxy-2-butanon bei 80 °C zudosiert und anschließend weitere 3 Stunden auf 150 °C (Badtemperatur) erhitzt. Während der gesamten Reaktionszeit wurde laufend entstehendes Methanol abdestilliert.

Der Ansatz wurde abgekühlt, mit 300 g Wasser und 165,5 g 50 %iger Natronlauge versetzt und insgesamt 20 Stunden kontinuierlich mit t-Butylmethylether extrahiert.

Der Extrakt wurde eingedampft und das Rohprodukt (90,3 g) über eine Kolonne destilliert. Hierbei wurden 72,8 g 4-Methylpyrimidin mit einem Gehalt von 95,3 % erhalten. Die Ausbeute lag bei 49,0 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Methylpyrimidin, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 4,4-Dialkoxy-2-butanon mit einem Formamidinsalz ggf. in Gegenwart eines Löse- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen von 80 bis 180 °C umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als C<sub>4</sub>-Komponente 4,4-Dimethoxy-2-butanon verwendet.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Formamidinsalz Formamidinacetat einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 110 bis 150 °C durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Molverhältnis von 4,4-Dialkoxy-2-butanon zu Formamidinsalz auf 1 : 2 bis 2 : 1, insbesondere 1,2 : 1 bis 1 : 1,2, einstellt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den während der Reaktion entstehenden Alkohol laufend abdestilliert.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man nach erfolgter Umsetzung das Reaktionsgemisch mit Wasser und einer starken Base wie z. B. Natronlauge versetzt, das 4-Methylpyrimidin mit einem organischen Lösemittel extrahiert und anschließend durch Destillation reinigt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reinigung des 4-Methylpyrimidins mit Hilfe einer fraktionierten Destillation durchführt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/EP 01/08614

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D239/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 822 086 C (GENERAL ANILINE & FILM CORP.) 11 October 1951 (1951-10-11) page 1 -page 3	1-5
A	DE 43 08 073 A (BASF) 15 September 1994 (1994-09-15) the whole document	1-5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 28, 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 193373u, page 475; column 1; XP002192110 abstract & SU 91 299 A (KLIMKO, V.) 30 July 1975 (1975-07-30)	1
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 March 2002

Date of mailing of the international search report

19/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Francois, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No  
PCT/EP 01/08614

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	DE 100 02 835 C (SKW TROSTBERG AG) 13 December 2001 (2001-12-13) page 1 -page 3 -----	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/08614

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 822086	C	NONE	
DE 4308073	A	15-09-1994	DE 4308073 A1 15-09-1994
			DE 59400305 D1 04-07-1996
			EP 0620217 A1 19-10-1994
			US 5414086 A 09-05-1995
SU 91299	A	30-07-1975	SU 91299 A1 30-07-1975
DE 10002835	C	13-12-2001	DE 10002835 C1 13-12-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08614

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D239/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 822 086 C (GENERAL ANILINE & FILM CORP.) 11. Oktober 1951 (1951-10-11) Seite 1 -Seite 3 ----	1-5
A	DE 43 08 073 A (BASF) 15. September 1994 (1994-09-15) das ganze Dokument ----	1-5
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 28, 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 193373u, Seite 475; Spalte 1; XP002192110 Zusammenfassung & SU 91 299 A (KLIMKO, V.) 30. Juli 1975 (1975-07-30) ----- -/--	1

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Francois, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08614

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE 100 02 835 C (SKW TROSTBERG AG) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Seite 1 -Seite 3 -----	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08614

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 822086	C	KEINE	
DE 4308073	A	15-09-1994	DE 4308073 A1 15-09-1994
			DE 59400305 D1 04-07-1996
			EP 0620217 A1 19-10-1994
			US 5414086 A 09-05-1995
SU 91299	A	30-07-1975	SU 91299 A1 30-07-1975
DE 10002835	C	13-12-2001	DE 10002835 C1 13-12-2001