

1300/94

1118M

A KÖZZÉTETELI
PÉLDÁNY

30553

68254

Kivonat

Arthropoda- és Nematoda-ellenes hatású szulfonátok és eljárás az alkalmazásukra.

DUNLENA PTY. LTD., North Sydney, NSW, AU

A bejelentés napja: 1992. 11. 09.

Elsőbbsége: 1991. 11. 19. (794,554) US

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US92/09337

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/10096

A találmány Arthropoda- és Nematoda-ellenes hatású, (I) és (II) általános képletű szulfonátokra vonatkozik, amelyeknek a képletében

Q jelentése (Q-1), (Q-2), (Q-3), (Q-4), (Q-5) vagy (Q-6) általános képletű csoport,

X oxigénatomot, kénatomot vagy $=NR^6$ csoportot jelent,

Y oxigén- vagy kénatomot képvisel,

Z jelentése hidrogénatom, halogénatom, $-CN$, $-NO_2$, 1-3 szénatomos alkil-, 1-3 szénatomos halogén-alkil-, 1-3 szénatomos alkoxi-, 1-3 szénatomos halogén-alkoxi- vagy $-S(O)_nR^7$ csoport,

R 1-3 szénatomos alkilcsoportot képvisel,

R^1 jelentése 1-6 szénatomos alkil-, 1-6 szénatomos halogén-alkil-, 1-5 szénatomos alkoxi-, 2-5 szénatomos alkoxi-alkil-, 2-6 szénatomos alkenil-, 2-6 szénatomos halogén-alkenil-, 2-6 szénatomos alkinil-, 3-6 szénatomos halogén-alkinil-, 3-6 szénatomos cikloalkil-, 4-7 szénatomos cikloalkil-alkil-, $-N(R^4)R^5$, adott esetben 1 vagy 2 W szubsztituenssel helyettesített fenil-, adott esetben 1 vagy 2 W szubsztituenssel helyettesített benzil- vagy olyan 1-5 szénatomos alkilcsoport, amely $-CN$, $-N(R^4)R^5$ vagy $-S(O)_nR^7$ csoporttal lehet helyettesítve,

R^2 jelentése hidrogénatom, 1-2 szénatomos alkil-, 1-2 szénatomos halogén-alkil-, formil-, 2-3 szénatomos alkil-karbonil-, 2-3 szénatomos alkoxi-karbonil-, 3-szén-

- atomos alkenil- vagy 3-szénatomos alkinilcsoport, vagy
 R^1 és R^2 együttesen $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ vagy
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ -csoportot alkothat,
 R^3 1-2 szénatomos alkil- vagy 1-2 szénatomos halogén-
 -alkil-csoportot jelent,
 R^4 és R^5 egymástól függetlenül metil- vagy etilcsoportot
 képvisel vagy
 R^4 és R^5 együttesen $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ vagy
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ -csoportot alkothat,
 R^6 hidrogénatomot, 1-3 szénatomos alkil- vagy 1-3 szén-
 atomos halogén-alkoxi-csoportot jelent,
 R^7 1-2 szénatomos alkil- vagy 1-2 szénatomos halogén-alkil-
 csoportot képvisel,
 W jelentése halogénatom, 1-2 szénatomos alkil-, 1-2 szén-
 atomos alkoxi-, $-\text{CF}_3$ vagy $-\text{OCF}_3$ csoport és
 n értéke 0, 1 vagy 2.

PK.

1118M

1300194

A

KÖZZÉTETELI PÉLDÁNY

000000

Képviselő: Gödölle, Kékes, Mészáros & Szabó
Szabadalmi és Védjegy Iroda
1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b.

68254

NS206. CC7D 213/81
CC7D 213/82
CC7D 213/83
CC7D 277/56
AC/N 43/4C
AC/N 43/78

Arthropoda- és Nematoda-ellenes hatású szulfonátok és eljárás
az alkalmazásukra.

DUNLENA PTY. LTD., North Sydney, NSW, AU

Feltaláló: FINKELSTEIN Bruce Lawrence, Newark, DE, US

A bejelentés napja: 1992. 11. 09.

Elsőbbsége: 1991. 11. 19. (794,554) US

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US92/09337

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/10096

A találmány Arthropoda- és Nematoda-ellenes hatású szulfonátokra vonatkozik.

A találmány szerinti vegyületekre az jellemző, hogy egy heteroaromás rendszerben levő $-\text{OSO}_2\text{R}^3$ csoporthoz képest 1,3-helyzetben egy $(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{N}-\text{C}(=\text{X})-$ vagy $\text{R}^1-\text{N}=\text{C}(\text{YR})-$ csoporttal rendelkeznek. Az US 3.818.102 számú szabadalmi leírásban bizonyos inszekticid hatású fenil-szulfonát-karboxamidot ismertetnek. A vegyület karboxamidcsoportja szubsztituátlan és helyzete a szulfonátcsoporthoz képest változhat.

A találmány oltalmi körébe tartoznak az (I) és (II) általános képletű vegyületek, beleértve az összes geometriai

és sztereoisomert, a vegyületek mezőgazdaságilag alkalmazható sói, az ezeket a vegyületeket tartalmazó mezőgazdasági készítmények és a vegyületek felhasználása arthropodák és nematodák irtására mind a mezőgazdaságban, mind ettől eltérő területen. Az (I) és (II) általános képletben

- Q jelentése (Q-1), (Q-2), (Q-3), (Q-4), (Q-5) vagy (Q-6) általános képletű csoport,
- X oxigénatomot, kénatomot vagy $=NR^6$ csoportot jelent,
- Y oxigén- vagy kénatomot képvisel,
- Z jelentése hidrogénatom, halogénatom, $-CN$, $-NO_2$, 1-3 szénatomos alkil-, 1-3 szénatomos halogén-alkil-, 1-3 szénatomos alkoxi-, 1-3 szénatomos halogén-alkoxi- vagy $-S(O)_nR^7$ csoport,
- R 1-3 szénatomos alkilcsoportot képvisel,
- R^1 jelentése 1-6 szénatomos alkil-, 1-6 szénatomos halogén-alkil-, 1-5 szénatomos alkoxi-, 2-5 szénatomos alkoxi-alkil-, 2-6 szénatomos alkenil-, 2-6 szénatomos halogén-alkenil-, 2-6 szénatomos alkinil-, 3-6 szénatomos halogén-alkinil-, 3-6 szénatomos cikloalkil-, 4-7 szénatomos cikloalkil-alkil-, $-N(R^4)R^5$, adott esetben 1 vagy 2 W szubsztituenssel helyettesített fenil-, adott esetben 1 vagy 2 W szubsztituenssel helyettesített benzil- vagy olyan 1-5 szénatomos alkilcsoport, amely $-CN$, $-N(R^4)R^5$ vagy $-S(O)_nR^7$ csoporttal lehet helyettesítve,
- R^2 jelentése hidrogénatom, 1-2 szénatomos alkil-, 1-2 szénatomos halogén-alkil-, formil-, 2-3 szénatomos alkil-karbonil-, 2-3 szénatomos alkoxi-karbonil-, 3-szénatomos alkenil- vagy 3-szénatomos alkinilcsoport, vagy
- R^1 és R^2 együttesen $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ vagy $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ csoportot alkothat,
- R^3 1-2 szénatomos alkil- vagy 1-2 szénatomos halogén-alkil-csoportot jelent,
- R^4 és R^5 egymástól függetlenül metil- vagy etilcsoportot képvisel vagy
- R^4 és R^5 együttesen $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ vagy $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ csoportot alkothat,
- R^6 hidrogénatomot, 1-3 szénatomos alkil- vagy 1-3 szénatomos halogén-alkoxi-csoportot jelent,
- R^7 1-2 szénatomos alkil- vagy 1-2 szénatomos halogén-alkil-

kil-csoportot képvisel,
W jelentése halogénatom, 1-2 szénatomos alkil-, 1-2 szénatomos alkoxi-, $-\text{CF}_3$ vagy $-\text{OCF}_3$ csoport és
n értéke 0, 1 vagy 2.

Előnyös (A) vegyületek az olyan (I) általános képletű vegyületek, amelyeknek a képletében

R^1 jelentése 1-4 szénatomos alik-, 3-5 szénatomos cikloalkil-, 4-5 szénatomos cikloalkil-alkil- vagy 1-5 szénatomos, $-\text{CN}$ csoporttal helyettesített alkilcsoport,

R^2 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

R^3 jelentése metilcsoport,

X jelentése oxigén- vagy kénatom és

Z jelentése hidrogén- vagy halogénatom.

Előnyös (B) vegyületek az olyan (A) vegyületek, amelyeknek a képletében Q jelentése (Q-1) vagy (Q-6) képletű csoport.

Előnyös (C) vegyületek az olyan (B) vegyületek, amelyeknek a képletében Q jelentése (Q-1) képletű csoport.

Előnyös (D) vegyületek az olyan (B) vegyületek, amelyeknek a képletében Q jelentése (Q-6) képletű csoport.

Biológiai hatásuk és könnyű szintetizálhatóságuk miatt különösen előnyös (E) vegyületek az alábbi (C) vegyületek:

N-(1-metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karboxamid,

N-(1-metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karbotioamid,

N-(1-metil-propil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karboxamid és

3-klór-N-(1-metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karboxamid.

Biológiai hatása következtében a legelőnyösebb (F) vegyület az alábbi (E) vegyület:

N-(1-metil-propil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karboxamid.

A találmány szerinti vegyületek felölelik a racém és az optikailag aktív sztereoizomereket is. "Sztereoizomerek" alatt az (I) általános képletű vegyületek összes izomerjét értjük, ezek közé tartoznak az enantiomerek, diasztereomerek és a geometriai izomerek. Szakember számára világos, hogy az

említett sztereoizomerek közül egyik vagy másik hatékonyabb. Az is ismert, hogyan kell az ilyen enantiomereket, diasztereomereket és geometriai izomereket elválasztani. A találmány felöleli a racém keverékeket, az egyes sztereoizomereket és a sztereoizomerek dúsított keverékeit is.

A fentiekben önmagában vagy más csoportok, például a "halogén-alkil-csoport" részeként használt "alkilcsoport" kifejezés mind az egyenes, mind az elágazó szénláncú csoportokat magában foglalja, így a metil-, etil-, n-propil-, izopropil- vagy a különböző butil-, pentil- vagy hexilizomereket.

Az alkoxics csoport a metoxi-, etoxi-, n-propil-oxi-, izopropil-oxi- és a különböző butoxi- és pentoxi-izomereket jelöli.

Az alkenilcsoport az egyenes vagy elágazó szénláncú alkenilcsoportokat, így a vinil-, 1-propenil-, 2-propenil-, 3-propenil- és a különböző butenil-, pentenil- és hexenil-izomereket jelöli.

Az alkinilcsoport az egyenes vagy elágazó szénláncú alkinilcsoportokat, így az etinil-, 1-propinil-, 3-propinil- és a különböző butinil-, pentinil- és hexinil-izomereket jelöli.

A cikloalkilcsoport ciklopropil-, ciklobutil-, ciklopentil- és ciklohexilcsoportot jelöl.

Az önmagában vagy más csoportok, így a "halogén-alkil-csoport" részeként használt "halogénatom" kifejezés fluor-, klór-, bróm- vagy jódatomot jelöl. Ezen túlmenően, ha más csoportok, így például a "halogén-alkil-csoport" részeként használjuk, az említett alkilcsoport részben vagy teljesen helyettesítve lehet halogénatomokkal, amelyek azonosak vagy eltérőek lehetnek. A halogén-alkil-csoportok példái közé tartozik a $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ és $-\text{CH}_2\text{CHFCl}$ csoport. A "halogén-alkenil-" és "halogén-alkinil-csoport" kifejezés definíciója analóg a "halogén-alkil-csoport" kifejezésével.

Egy szubsztituens szénatomjainak az összegét az "i-j" szénatomos előtaggal jelöljük, ahol i és j 1 és 7 közötti egész számot jelent. Így például a 2-szénatomos alkil-karbonil-csoportot a $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ csoportot jelöli és a 4-

szénatomos alkil-karbonil-csoport a $-C(O)CH_2CH_2CH_3$ és a $-C(O)CH(CH_3)_2$ csoportot foglalja magában, a 2-szénatomos alkoxi-karbonil-csoport a $-C(O)OCH_3$ csoportot és a 3-szénatomos alkoxi-karbonil-csoport a $-C(O)CH_2OCH_3$ csoportot jelöli, végül a 3-szénatomos alkoxi-alkil-csoport a $-CH_2OCH_2CH_3$, $-CH_2CH_2OCH_3$ és $-CH(CH_3)OCH_3$ csoportokat foglalja magában.

Azokat az (I) általános képletű vegyületeket, amelyeknek a képletében Q jelentése (Q-1) csoport és X oxigénatomot képvisel, az 1. reakcióegyenleten bemutatott eljárással állíthatjuk elő a megfelelő (1) általános képletű piridon alkalmas szulfonil-halogeniddel és egy bázissal, így trietil-aminnal vagy piridinnel végzett reagáltatásával, valamilyen oldószerben, így diklór-metánban. (Az 1-13. reakcióegyenletekben szereplő képletekben R^1 , R^2 , R^3 , R^6 és Z a fenti jelentésű.)

Az (1) általános képletű piridonokat a megfelelő (2) általános képletű benzil-oxi-vegyületekből állíthatjuk elő, különböző, az R^1 , R^2 és Z szubsztituensek természetétől függő feltételek között, így katalitikus hidrogénezéssel, vizes savval (például vizes hidrogén-bromiddal ecetsavban) melegítve vagy jód-trimetil-szilánnal kezelve, amint azt a 2. reakcióegyenlet mutatja.

A (2) általános képletű vegyületeket a megfelelő (3) általános képletű savakból állíthatjuk elő a számos, amidok előállítására ismert módszer valamelyikével. Így például eljárhatunk úgy, hogy a savakat tionil-kloriddal vagy 1,1'-karbonil-diimidazollal (CDI) kezeljük valamilyen oldószerben, így tetrahidrofuránban, majd a megfelelő aminnal hozzuk reakcióba, amint az a 3. reakcióegyenleten szerepel.

A (4) általános képletű savakat a megfelelő (5) általános képletű halogén-vegyületekből állíthatjuk elő egy alkálifém-benziláttal, így nátrium-benziláttal végzett helyettesítéssel, valamilyen oldószerben, így tetrahidrofuránban vagy N,N-dimetil-formamidban, egy további egyenértéknyi mennyiségű bázis, így nátrium-hidrid hozzáadásával a sav protonmentesítése céljából, amint az a 4. reakcióegyenleten látható.

A (4) általános képletű vegyületek ismertek az irodalomból vagy ismert eljárásokkal könnyen előállíthatók

(lásd például Abramovitch, R. ed., The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine and its Derivatives, 14. kötet, 1. kiegészítés, Wiley, New York és a sorozat korábbi kötetei). Néhány vegyület előállítható a megfelelő (5) általános képletű metil-vegyület oxidálásával, ahol az oxidálószer például kálium-permanganát lehet, amint azt az 5. reakcióegyenlet ábrázolja.

Azokat az (I) általános képletű vegyületeket, amelyeknek a képletében Q (Q-2) (Q-3) vagy (Q-4) általános képletű csoportot és X oxigénatomot jelent, ugyanúgy állíthatjuk elő, mint azokat, amelyeknek a képletében Q (Q-1) általános képletű csoportot és oxigénatomot jelent, megfelelő kiindulási anyagokat használva.

Az olyan (I) általános képletű vegyületeket, amelyeknek a képletében Q (Q-5) általános képletű csoportot és X oxigénatomot jelent, úgy állíthatjuk elő, hogy a megfelelő (6) általános képletű hidroxil-vegyületet alkalmas szulfonil-halogeniddel és bázissal, így trietil-ammónium vagy piridinnel reagáltatjuk valamilyen oldószerben, így diklórmetánban, amint azt a 6. reakcióegyenleten bemutatjuk.

A (6) általános képletű hidroxil-vegyületeket a megfelelő (7) általános képletű benzil-oxil-vegyületekből állíthatjuk elő, ahol a körülmények az R^1 , R^2 és Z szubsztituens természetétől függnék, így például katalitikus hidrogénezéssel, vizes savval (például vizes hidrogénbromiddal ecetsavban) történő melegítéssel vagy jód-trimetil-szilánnal való kezeléssel, ahogyan azt a 7. reakcióegyenlet bemutatja.

A (7) általános képletű vegyületeket a megfelelő (8) általános képletű savakból állíthatjuk elő az amidok előállítására szolgáló számos ismert eljárás valamelyikével. Eljárhatunk például úgy, hogy a savakat tionil-kloriddal vagy 1,1'-karbonil-diimidazollal kezeljük valamilyen oldószerben, így tetrahidrofuranban, majd a terméket a megfelelő ammóniummal hozzuk reakcióba, amint az a 8. reakcióegyenleten szerepel.

A (8) általános képletű savakat a megfelelő, (9) általános képletű halogén-vegyületekből állíthatjuk elő alkálifém-benziláttal, például nátrium-benziláttal

történő reagáltatással valamilyen oldószerben, így tetrahidrofuránban vagy N,N-dimetil-formamidban, egy további egyenérték bázis, például nátrium-hidrid hozzáadásával a sav protonmentesítése céljából, ezt ábrázolja a 9. reakcióegyenlet.

A (9) általános képletű vegyületeket a megfelelő, (10) általános képletű bróm-(vagy jód-)tiazolból állíthatjuk elő alkil-lítiummal, így n-butil-lítiummal való reagáltatással valamilyen oldószerben, így tetrahidrofuránban, majd a terméket szén-dioxiddal reagáltatva, ezt mutatjuk be a 10. reakcióegyenleten.

A (10) általános képletű vegyületek ismertek az irodalomból vagy ismert eljárásokkal könnyen előállíthatók (Metzger, ed. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, General Synthetic Methods for Thiazole and Thiazolium Salts, 34. kötet, 1. rész, Wiley, New York, 1979.).

A (8) általános képletű savakat úgy is előállíthatjuk, hogy a megfelelő, (11) általános képletű tiazolt alkil-lítiummal, így n-butil-lítiummal reagáltatjuk valamilyen oldószerben, így tetrahidrofuránban, majd a terméket szén-dioxiddal hozzuk reakcióba, ezt a 11. reakcióegyenleten mutatjuk be.

Azokat az (I) általános képletű vegyületeket, amelyeknek a képletében Q jelentése (Q-6) általános képletű csoport és X oxigénatomot képvisel, ugyanúgy állítjuk elő a megfelelő kiindulási anyagokból, mint azokat, amelyeknek a képletében Q (Q-5) általános képletű csoportot és X oxigénatomot jelent.

Azokat az (I) általános képletű vegyületeket, amelyeknek a képletében X kénatomot képvisel, úgy állítjuk elő, hogy egy olyan (I) általános képletű vegyületet, amelynek a képletében X oxigénatomot jelent, 2,4-bisz-(metoxi-fenil)-1,3-ditia-2,4-difoszfenát-2,2-diszulfiddal reagáltatunk a 12. reakcióegyenleten ábrázolt módon.

Azokat az (I) általános képletű vegyületeket, amelyeknek a képletében X -NR⁶ csoportot jelent, az olyan (I) általános képletű vegyületekből állíthatjuk elő, amelyeknek a képletében X oxigénatomot jelent, oly módon, hogy foszfor-oxi-kloriddal, majd aminnal hozzuk reakcióba

őket, ezt mutatjuk be a 13. reakcióegyenleten.

A (II) általános képletű vegyületeket az olyan (I) általános képletű vegyületekből állíthatjuk elő, amelyeknek a képletében X oxigén- vagy kénatomot jelent. Ebben az esetben úgy járunk el, hogy az említett (I) általános képletű vegyületeket alkilezőszerrel, így egy alkil-halogeniddel vagy egy trialkoxónium-tetrafluoro-boráttal reagáltatjuk vagy más, Sandler és munkatársai által leírt módszert (Organic Functional Group Preparations, III. kötet, Academic Press, New York, 1972.).

A találmányt az alábbi példákkal szemléltetjük közelebbről.

1. példa

N-(1-Metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-
-karboxamid előállítása

1. közbenső termék

6-(Fenil-metoxi)-2-piridin-karbonsav

36 g (230 mmol) 6-klór-2-piridin-karbonsav és 31 ml (300 mmol) benzilalkohol 1700 ml tetrahidrofuránnal készített, jégfürdőben hűtött oldatához hozzáadunk 21 g (530 mmol) nátrium-hidridet ásványolajjal készített, 60 %-os oldat alakjában. Az oldatot visszafolyató hűtő alatt forráspontra melegítjük. További 300 ml tetrahidrofuránt adunk hozzá és a reakcióelegyet éjszakán át forraljuk visszafolyató hűtő alatt. Ezután jégfürdőben lehűtjük és hozzáadunk 7,1 ml (69 mmol) benzilalkoholt és 2,8 g (69 mmol) ásványolajjal készített 60 %-os nátrium-hidridet. A reakcióelegyet éjszakán át visszafolyató hűtő alatt forraljuk. Ezután lehűtjük és vízbe öntjük, majd etil-acetáttal mossuk. A vizes fázist tömény sósav-oldattal 2-es pH-értékre savanyítjuk és diklór-metánnal extraháljuk. A szerves fázist nátrium-szulfáttal megszáritjuk és az oldószert rotációs bepárlóban eltávolítjuk, így 39 g címben szereplő vegyületet kapunk barna színű, szilárd anyag alakjában.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 5,40 (s, 2), 7,1 (m, 2), 7,4 (m, 5),

7,86 (m, 2).

2. ~~köz~~benső termék

N-(1-Metil-etil)-6-(fenil-metoxi)-2-piridin-karboxamid

20 g (87 mmol) 6-fenil-metoxi)-2-piridin-karbonsav 300 ml tionil-kloriddal készített szuszpenzióját forrásig melegítjük visszafolyatós hűtő alatt. Néhány perc múlva a reakcióelegy homogénné válik, 2 órán át forraljuk visszafolyatós hűtő alatt. Az illó alkotórészeket rotációs bepárlóban eltávolítjuk. A maradékot 300 ml diklór-metánban feloldjuk és cseppenként hozzáadjuk 29,8 ml (350 mmol) 2-amino-propán 100 ml diklór-metánnal készített, jégfürdőben hűtött oldatához. 30 perc múlva az illó komponenseket rotációs bepárlóban eltávolítjuk. A maradékot etil-acetátban feloldjuk és vízzel mossuk. A szerves fázist nátrium-szulfáttal megszáritjuk és az oldószert rotációs bepárlóban eltávolítjuk. Így 24,7 g címben szereplő vegyületet kapunk narancssárga színű olaj alakjában.

^1H NMR (CDCl_3): δ 1,26 (d, 6), 4,22 (m, 1), 5,38 (s, 2), 6,0 (br, 1), 6,95 (d, 1), 7,43 (m, 4), 7,75 (m, 3).

3. ~~köz~~benső termék

1,6-Dihidro-N-(1-metil-etil)-6-oxo-2-piridin-karboxamid

24,7 g N-(1-metil-etil)-6-(fenil-metoxi)-2-piridin-karboxamid és 11 g 10 %-os, szénre felvitt palládium keverékéhez 500 ml etanolt adunk. A reakcióelegyet élénken keverjük és 4 órára hidrogén atmoszférába helyezzük. (Körülbelül 2100 ml hidrogént abszorbeál.) Ezután a reakcióelegyet leszűrjük és a katalizátort tetrahidrofuránnal mossuk. Az oldószert a szűrletből rotációs bepárlóban eltávolítjuk, így 13,8 g, címben szereplő vegyületet kapunk sárga színű, szilárd anyag alakjában.

^1H NMR (CD_3SOCD_3): δ 1,17 (d, 6), 4,0 (m, 1), 6,67 (d, 1), 7,2 (br, 1), 7,75 (dd, 1), 8,15 (br, 1), 11,5 (br, 1).

N-(1-Metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-
karboxamid

0,50 g (2,8 mmol) 1,6-dihidro-N-(1-metil-etil)-6-oxo-2-piridin-karboxamid 40 ml diklór-metánnal készített oldatához hozzáadunk 0,46 ml (3,3 mmol) trietil-amint. A reakcióelegyet jégfürdőben lehűtjük és hozzáadunk 0,26 ml (3,3 mmol) metán-szulfonil-kloridot. A reakcióelegyet éjszakán át szobahőmérsékleten keverjük, majd diklór-metánnal felhígítjuk, vízzel mossuk és nátrium-szulfáttal megszáritjuk. Az oldószert rotációs bepárlóban eltávolítjuk és a maradékot szilikagélen végzett kromatografálással tisztítjuk, az eluálószer 25 %-os, hexánnal készített etil-acetát-oldat. Így 0,49 g, címben szereplő vegyületet kapunk fehér színű, szilárd anyag alakjában. Olvadáspont: 78-79 °C.

^1H NMR (CDCl_3): δ 1,29 (d, 1), 3,40 (s, 3), 4,23 (m, 1), 7,30 (d, 1), 7,40 (br, 1), 8,00 (d, 1), 8,19 (d, 1).

2. példa

N-(1-Metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-
-karbotioamid

0,50 g (1,9 mmol) N-(1-metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karboxamid 25 ml toluollal készített oldatához hozzáadunk 0,59 g 2,4-bisz(metoxi-fenil)-1,3-ditia-2,4-difoszfetán-2,2-diszulfidot. A reakcióelegyet 2,5 órán át forraljuk visszafolyató hűtő alatt. Ezután az oldószert rotációs bepárlóban eltávolítjuk. A maradékot szilikagélen kromatografálva tisztítjuk, az eluálószer 10-20 %-os, hexánnal készített etil-acetát-oldat gradienssel. Így 0,47 g sárga színű, szilárd anyagot kapunk. ^1H NMR vizsgálat azt mutatta, hogy a termék a címben szereplő vegyület, amely kismennyiségű szennyezést tartalmaz. A szilárd anyagot éter/petroléter elegyből átkristályosítjuk, így sárga színű, túszerű terméket kapunk, olvadáspont: 110-112 °C.

^1H NMR (CDCl_3): δ 1,18 (d, 6), 3,37 (s, 3), 4,87 (m, 1), 7,28 (d, 1), 7,97 (dd, 1), 8,63 (d, 1).

Az 1. és 2. példa szerinti módon eljárva és az 1-13. reakcióegyenleteken bemutatott eljárásokat alkalmazva állíthatjuk elő az alábbi 1-7. táblázatokban szereplő vegyületeket. A táblázatokban a különböző alkilláncok és gyűrűk jelölésére az alábbi rövidítéseket alkalmazzuk:

iPr = izopropil	=	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
nPr = n-propil	=	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
cPr = ciklopropil	=	$-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$
tBu = terc-butil	=	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
nBu = n-butil	=	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
sBu = szek-butil	=	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
iBu = izobutil	=	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

1. táblázat

(III) általános képletű vegyületek

$R^3 = \text{CH}_3, X = \text{O}, Z = \text{H}$		$R^3 = \text{CH}_3, X = \text{O}, Z = \text{H}$		$R^3 = \text{CH}_3, X = \text{O}, Z = \text{H}$	
R^1	R^2	R^1	R^2	R^1	R^2
CH_3	H	$i\text{Pr}$	$\text{C}(\text{O})\text{H}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	CH_3
CH_3	CH_3	$i\text{Pr}$	$\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_3$	H
C_2H_5	H	$i\text{Pr}$	$\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	OCH_3	H
C_2H_5	CH_3	$i\text{Pr}$	allil	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	H
C_2H_5	C_2H_5	$n\text{Bu}$	H	Ph	H
$n\text{Pr}$	H	$t\text{Bu}$	H	PhCH_2	H
$n\text{Pr}$	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	H	$\text{N}(\text{CH}_2)_3$	H
$n\text{Pr}$	C_2H_5	$c\text{Pr}$	H	allil	H
$i\text{Pr}$	H	$c\text{Pr}$	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
$i\text{Pr}$	CH_3	$\text{CH}_2(c\text{Pr})$	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
$i\text{Pr}$	C_2H_5	CH_2CF_3	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	
$s\text{Bu}$	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{F}$	H
$R^3 = \text{CH}_3, X = \text{S}, Z = \text{H}$		$R^3 = \text{CH}_3, X = \text{S}, Z = \text{H}$		$R^3 = \text{CH}_3, X = \text{S}, Z = \text{H}$	
R^1	R^2	R^1	R^2	R^1	R^2
CH_3	H	$i\text{Pr}$	$\text{C}(\text{O})\text{H}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	CH_3
CH_3	CH_3	$i\text{Pr}$	$\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_3$	H
C_2H_5	H	$i\text{Pr}$	$\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	OCH_3	H
C_2H_5	CH_3	$i\text{Pr}$	allil	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	H
C_2H_5	C_2H_5	$n\text{Bu}$	H	Ph	H
$n\text{Pr}$	H	$t\text{Bu}$	H	PhCH_2	H
$n\text{Pr}$	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	H	$\text{N}(\text{CH}_2)_3$	H
$n\text{Pr}$	C_2H_5	$c\text{Pr}$	H	allil	H
$i\text{Pr}$	H	$c\text{Pr}$	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
$i\text{Pr}$	CH_3	$\text{CH}_2(c\text{Pr})$	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
$i\text{Pr}$	C_2H_5	CH_2CF_3	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	

-13-

$R^1=iPr, R^2=H$	$X = O$
B^3	Z
C_2H_5	H
CH_2Cl	H
CF_3	H
CH_3	$3-Cl$
CH_3	$4-Cl$
CH_3	$5-Cl$
CH_3	$3-CH_3$
CH_3	$4-CH_3$
CH_3	$5-CH_3$
CH_3	$3-CF_3$
CH_3	$5-CF_3$
CH_3	$3-CN$
CH_3	$3-OCH_3$
CH_3	$5-OCH_3$
CH_3	$3-OCF_2H$

$R^1=iPr, R^3=CH_3$	$Z = H$
B^2	X
H	NH
H	NCH_3
H	NC_2H_5
CH_3	NH
CH_3	NCH_3
CH_3	NC_2H_5

2. táblázat

(IV) általános képletű vegyületek

$R^3=CH_3, X=O, Z=H$		$R^3=CH_3, X=S, Z=H$		$R^2=H, R^3=CH_3, X=O$	
R^1	R^2	R^1	R^2	R^1	Z
CH_3	H	CH_3	H	iPr	2-Cl
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	iPr	4-Cl
C_2H_5	H	C_2H_5	H	iPr	6-Cl
nPr	H	nPr	H	iPr	2- CH_3
iPr	H	iPr	H	iPr	4- CH_3
iPr	CH_3	iPr	CH_3	iPr	6- CH_3
cPr	H	cPr	H		
$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$		$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$			

3. táblázat

(V) általános képletű vegyületek

$R^3=CH_3, X=O, Z=H$		$R^3=CH_3, X=S, Z=H$		$R^2=H, R^3=CH_3, X=O$	
B^1	B^2	B^1	B^2	B^1	Z
CH_3	H	CH_3	H	iPr	2-Cl
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	iPr	5-Cl
C_2H_5	H	C_2H_5	H	iPr	6-Cl
nPr	H	nPr	H	iPr	2- CH_3
iPr	H	iPr	H	iPr	5- CH_3
iPr	CH_3	iPr	CH_3	iPr	6- CH_3
cPr	H	cPr	H		
$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$		$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$			

4. táblázat

(VI) általános képletű vegyületek

$R^3=CH_3, X=O, Z=H$		$R^3=CH_3, X=S, Z=H$		$R^2=H, R^3=CH_3, X=O$	
B^1	B^2	B^1	B^2	B^1	Z
CH_3	H	CH_3	H	iPr	2-Cl
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	iPr	5-Cl
C_2H_5	H	C_2H_5	H	iPr	6-Cl
nPr	H	nPr	H	iPr	2- CH_3
iPr	H	iPr	H	iPr	5- CH_3
iPr	CH_3	iPr	CH_3	iPr	6- CH_3
cPr	H	cPr	H		
$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$		$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$			

5. táblázat

(VII) általános képletű vegyületek

$R^3=CH_3, X=O, Z=H$		$R^3=CH_3, X=O, Z=H$		$R^3=CH_3, X=O, Z=H$	
B^1	B^2	B^1	B^2	B^1	B^2
CH_3	H	iPr	$C(O)H$	CH_2CH_2Cl	CH_3
CH_3	CH_3	iPr	$C(O)CH_3$	$CH(CF_3)CH_3$	H
C_2H_5	H	iPr	$C(O)OCH_3$	OCH_3	H
C_2H_5	CH_3	iPr	allil	$CH_2CH_2OCH_3$	H
C_2H_5	C_2H_5	nBu	H	Ph	H
nPr	H	tBu	H	$PhCH_2$	H
nPr	CH_3	$CH(CH_3)CH_2CH_3$	H	$N(CH_2)_3$	H
nPr	C_2H_5	cPr	H	allil	H
iPr	C_2H_5	cPr	CH_3	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$	
iPr	H	$CH_2(cPr)$	H	$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$	
iPr	CH_3	CH_2CF_3	H	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	
iPr	C_2H_5	sBu	H	$CH(CH_3)CH_2CN$	H
tBu	H	$CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	H	$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	H

$R^3=CH_3, X=S, Z=H$		$R^3=CH_3, X=S, Z=H$		$R^3=CH_3, X=S, Z=H$	
B^1	B^2	B^1	B^2	B^1	B^2
CH_3	H	iPr	$C(O)H$	CH_2CH_2Cl	CH_3
CH_3	CH_3	iPr	$C(O)CH_3$	$CH(CF_3)CH_3$	H
C_2H_5	H	iPr	$C(O)OCH_3$	OCH_3	H
C_2H_5	CH_3	iPr	allil	$CH_2CH_2OCH_3$	H
C_2H_5	C_2H_5	nBu	H	Ph	H
nPr	H	tBu	H	$PhCH_2$	H
nPr	CH_3	$CH(CH_3)CH_2CH_2$	H	$N(CH_2)_3$	H
nPr	C_2H_5	iPr	H	allil	H
iPr	H	iPr	CH_3	$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$	
iPr	CH_3	$CH_2(cPr)$	H	$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$	
iPr	C_2H_5	CH_2CF_3	H	$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$	

6. táblázat

(VIII) általános képletű vegyületek

$R^3=CH_3, X=O, Z=H$		$R^3=CH_3, X=O, Z=H$		$R^2=H, R^3=CH_3, X=O$	
R^1	R^2	R^1	R^2	R^1	Z
CH_3	H	CH_3	H	iPr	Cl
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	cPr	Cl
C_2H_5	H	C_2H_5	H	nPr	Cl
nPr	H	nPr	H	iPr	CH_3
iPr	H	iPr	H	cPr	CH_3
iPr	CH_3	iPr	CH_3	nPr	CH_3
cPr	H	cPr	H		
$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$		$-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$			

7. táblázat

(IX) általános képletű vegyületek

$Y=O$			$Y=S$		
R	R^1	Z	R	R^1	Z
CH_3	iPr	H	CH_3	iPr	H
CH_3	sBu	H	CH_3	sBu	H
CH_3	iPr	5-Cl	CH_3	iPr	5-Cl
CH_3	sBu	5-Cl	CH_3	sBu	5-Cl
C_2H_5	iPr	H	C_2H_5	iPr	H
C_2H_5	sBu	H	C_2H_5	sBu	H

A. táblázat

(III) általános képletű vegyületek

Vegyület	B ¹	B ²	B ³	X	Z	<u>Q_p (°C)</u>
1	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	O	H	78-79
2	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	O	H	84-86
3	N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	O	H	67-76
4	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	S	H	62-65
5	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -		CH ₃	O	H	77-79
6	N(CH ₃) ₂	H	CH ₂ Cl	O	H	91-94
7	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	O	H	62-65
8	ciklopropil	H	CH ₃	O	H	110-112
9	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	S	H	110-111
10	ciklopropil	H	CH ₃	S	H	124-127
11	C ₂ H ₅	H	CH ₃	S	H	94-96
12	C ₂ H ₅	H	CH ₃	O	H	95-99
13	CH ₃	H	CH ₃	O	H	97-100
14	tBu	H	CH ₃	O	H	70-72,5
15	sBu	H	CH ₃	O	H	50
16	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₂ Cl	O	H	89-90
17	CH(CH ₃) ₂	H	C ₂ H ₅	O	H	106-108
18	iBu	H	CH ₃	O	H	olaj ¹
19	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	O	3-Cl	129
20	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	O	5-Cl	100-101
21	(R)-sBu	H	CH ₃	O	H	olaj [α] _D = -17,5°
22	(S)-sBu	H	CH ₃	O	H	olaj [α] _D = +18,4°
24	C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	O	H	45-48
25	CH(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	O	H	88-90
26	sBu	H	CH ₃	S	H	81-83
27	ciklopentil	H	CH ₃	O	H	48-52
28	CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	O	H	50-53
29	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	O	H	olaj ²

30	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$	H	CH_3	O	H	olaj^3
31	C_2H_5	CH_3	CH_3	O	H	olaj^4
32	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	H	CH_3	O	H	48-52
33	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	CH_3	O	3-Br	138,5-139,5
34	sBu	H	CH_3	O	3-Cl	127-129
35	(R)- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$	H	CH_3	O	H	82-83
36	(S)- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$	H	CH_3	O	H	83-84
37	$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CN}$	H	CH_3	O	3-Cl	122-123,5

1 ^1H NMR (CDCl_3): δ 1,09 (d,6), 1,90 (m,1), 3,31 (dd,2), 3,40 (s,3), 7,29 (d,1), 7,7 (br,1), 8,01 (dd,1), 8,20 (d,1).

2 ^1H NMR (CDCl_3): δ 0,94 (t,3), 1,25 (d,3), 1,38 (m,2), 1,56 (m,2), 3,40 (s,3), 4,18 (m,1), 7,31 (d,1), 7,38 (br,1), 8,00 (dd,1), 8,18 (d,1).

3 ^1H NMR (CDCl_3): δ 1,31 (d,3), 3,40 (s,3), 3,45 (s,3), 3,48 (m,2), 7,25 (d,1), 7,8 (br,1), 8,00 (dd,1), 8,18 (d,1).

4 ^1H NMR rotamerek (CDCl_3): δ 1,27 (m,3), 3,40 és 3,47 (s,3), 4,23 (m,1), 6,95 és 7,2 (br,1), 7,10 és 7,28 (d,1), 8,00 és 8,18 (dd,1), 8,04 és 8,13 (d,1).

B. táblázat

(X) általános képletű vegyületek

Vegyület	B^1	B^2	B^3	X	Z	$\text{Op. (}^\circ\text{C)}$
23	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	CH_3	O	2-Cl	106-107

C. táblázat

(VII) általános képletű vegyületek

Vegyület	B^1	B^2	B^3	X	Z	$\text{Op. (}^\circ\text{C)}$
38	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	CH_3	O	H	129-131

Formulálás / Felhasználás

A találmány szerinti vegyületek mezőgazdasági szempontból alkalmas vivőanyagokkal, így folyékony vagy szilárd hígítószerrel vagy szerves oldószerrel készítménnyé alakítva általánosan alkalmazhatók. Különbőféle, a hatóanyag fizikai tulajdonságainak, a kijuttatás módjának és az olyan környezeti tényezőknek, mint a talajtípus, nedvességi és hőmérsékleti viszonyok, megfelelő készítmények közé tartoznak a porok, granulátumok, csalétkek, pelleték, oldatok, szuszpenziók, emulziók, nedvesíthető porok, emulgeálható koncentrátumok, szárazon folyó készítmények és hasonlóak. A porlasztható készítményeket megfelelő közeggel készítjük és hektáronként körülbelül egy és több száz liter közötti mennyiségben juttathatók ki. A magas töménységű készítményeket elsősorban további készítmények kiinduló anyagaként használjuk. A készítmények jellemzően a hatóanyag hatásos mennyiségét, valamint hígító- és felületaktív anyagokat tartalmaznak, az alábbi táblázatban feltüntetett hozzávetőleges tartományokban, együttesen 100 tömeg %-ot kitevé.

Tömeg %

	Hatóanyag	Hígítószer	Felületaktív anyag
Nedvesíthető porok	25 - 90	0 - 74	1 - 10
Olajos szuszpenziók, emulziók, oldatok (beleértve az emulge- álható koncentrá- tumokat)	5 - 50	40 - 95	0 - 15
Porok, granulátumok, csalétkek és pelleték	1 - 25	70 - 99	0 - 5
	0,01 - 99	5 - 99,99	0 - 15

Nagy töménységű

készítmények

90 - 99

0 - 10

0 - 2

Tipikus szilárd hígítószeret ír le a Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers 2. kiadása (Watkins et al., Dorland Books, Caldwell, New Jersey). Jellemző folyékony hígító- és oldószeret mutat be a Solvents Guide 2. kiadása (Marsden, Interscience, New York, 1950.), McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual (Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey), az Encyclopedia of Surface Active Agents (Sisley and Wood, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964.) felületaktív anyagokat sorol fel, megadva a használatukra vonatkozó előírásokat. Valamennyi készítmény tartalmazhat kisebb mennyiségű adalékanyagot a habzás, csapadék képződés, korrózió, mikrobiológiai szennyezések stb. elkerülése érdekében.

Az oldatokat az alkotórészek egyszerű összekeverésével állítjuk elő. A finom szilárd készítmények keverés útján készülnek és általában aprítjuk ezeket, például kalapácsos daráló vagy "fluid energy mill" segítségével. A vízben diszpergálható granulátumok előállíthatók a finom porkészítmények összepréselésével, lásd példaként a Pesticide Formulations című szakkönyvet (Cross et al., Washington D.C., 1988., pp 251 - 259.). A szuszpenziókat nedves őrléssel állítjuk elő, lásd példaként az US 3,060,084 számú szabadalmi leírást. A granulátumokat és pelleteteket úgy állíthatjuk elő, hogy a hatóanyagokat előre elkészített, granulált vivőanyagra permetezzük rá vagy agglomeráló módszert alkalmazunk, lásd "Agglomeration" (Browning, Chemical Engineering, December 4, 1967, pp 147 - 148), Perry's Chemical Engineer's Handbook 4. kiadás (McGraw-Hill, New York, 1963.) és a WO 91/13546 számon nyilvánosságra hozott nemzetközi bejelentés. A pelleteteket az US 4.172.714 számú szabadalmi leírásban ismertetett módon állíthatjuk elő. A vízben diszpergálható és vízben oldható granulátumokat a DE 3.246.493 számú szabadalmi leírásban ismertetett módon is előállíthatjuk.

A formálásról további információk találhatók a

következő irodalmakban: US 3.235.361 számú szabadalmi leírás, 6. oszlop, 16. sorától a 7. oszlop 19. soráig terjedő rész és a 10-41. példa, US 3.309.192 számú szabadalmi leírás 5. oszlop 43. sorától a 7. oszlop 62. soráig terjedő rész és a 8., 12., 15., 39., 41., 52., 53., 58., 132., 138-140., 162-164., 166., 167. és 169-182. példa, US 2.891.855 számú szabadalmi leírás 3. oszlop 66. sorától az 5. oszlop 17. soráig terjedő rész és az 1-4. példa, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961., 81-96. oldal és Hance és munkatársai, Weed Control Handbook, 8. kiadás, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989.

Az alábbi példákban szereplő készítményeket a szokásos módokon állítottuk elő, az összes % tömegszázalékot jelent. A vegyületek számozása megfelel az A. táblázatban feltüntetett számozásnak.

A. példa

Nedvesíthető porkészítmény

1. számú vegyület	65,0 %
dodecifenol-polietilén-glikol-éter	2,0 %
nátrium-lignin-szulfonát	4,0 %
nátrium-sziliko-aluminát	6,0 %
montmorillonit (kalcinált)	23,0 %

B. példa

Granulátum

1. számú vegyület	10,0 %
attapulgit granulátum (alacsony párolgású anyag, 0,71/0,30 mm; U.S.S. 25 - 30 számú szita)	90,0 %

C. példa

Extrudált pellet

1. számú vegyület	25,0 %
vízmentes nátrium szulfát	10,0 %
nyers kalcium-ligninszulfonát	5,0 %
nátrium-alkil-naftalin-szulfonát	1,0 %
kalcium/magnézium bentonit	59,0 %

D. példa

Emulgeálható koncentrátum

1. számú vegyület	20,0 %
olajban oldható szulfonátok és poli-oxi-etilén éterek keveréke	10,0 %
izoforon	70,0 %

A találmány szerinti vegyületek hatásosak a levél-, gyümölcs- és magpusztító vízi és talajlakó arthropodok (ízeltlábúak) széles köre ellen (beleértve a fonálférgeket is), amelyek a növekedő és tárolt mezőgazdasági, erdészeti, üvegházi termények, dísznövények, palánták, tárolt élelmiszerek és rostos anyagok, valamint az állatállomány, a háztartások és a közegészség károsítói. Szakember számára ismeretes, hogy a különféle vegyületek nem azonos mértékben hatásosak a különböző károsítók ellen. Mindazonáltal valamennyi, a találmány szerinti vegyület hatékonynak bizonyul a Lepidopterák rendjének tojásaival, lárváival és kifejlett egyedeivel, a Coleopterák rendjének petéivel, levél-, gyümölcs-, gyökér- és magpusztító lárváival, valamint kifejlett egyedeivel, a Hemipterák és Homopterák rendjének tojásaival, fejletlen és kifejlett egyedeivel, az atkák rendjének tojásaival, nimfáival és kifejlett egyedeivel, a Thysanopterák, Orthopterák és Dermapterák rendjének tojásaival, fejletlen és kifejlett egyedeivel, a Dipterák rendjének tojásaival, fejletlen és kifejlett egyedeivel, a Nematodák törzsének tojásaival, lárváival és kifejlett egyedeivel szemben. A találmány szerinti vegyületek szintén hatásosak a Hymenopterák, Isopterák,

Phthiropterák, Siphonopterák, Blattariák, Thysanaurák és Psocopterák rendjének kártevőivel és az Arachnidák osztályához, valamint a Platyhelminthák törzséhez tartozó kártevőkkel szemben. Részletesebb kártevő ismertetés található a WO 90/10623 és WO 92/00673 számon nyilvánosságra hozott nemzetközi szabadalmi bejelentésben.

A találmány szerinti vegyületek össze is keverhetők (egy vagy több) más inszekticiddal, fungiciddal, nematociddal, baktericiddal, akariciddal, szemiokeimikáliával, riasztószerrel, csalogatószerrel, feromonnal, táplálkozás serkentővel vagy más, biológiailag aktív vegyülettel, így több komponensű peszticid állítható elő, amely a mezőgazdasági védekezés még szélesebb körét teszi lehetővé. Az olyan mezőgazdasági növényvédőszer példái, amelyekkel a találmány szerinti vegyületek készítménnyé elkészíthetők az alábbiak: inszekticidek, így a monokrotofosz, karbofurán, tetraklórvinfosz, malation, paration-metil, metomil, klórdimeform, diazinon, deltametrin, oxamil, fenvalerát, eszfenvalerát, permetrin, profenofosz, szulprofosz, triflumoron, diflubenzuron, metoprén, buprofezin, tiodikarb, acefát, azinfoszmetil, klórpirifosz, dimetoát, fipronil, flufenprox, fonofosz, izofenfosz, metidation, metamidofosz, foszmet, foszfamidon, foszalon, pirimikarb, forát, terbufosz, triklórfon, metoxiklór, bifentrin, bifenát, ciflutrin, fenpropatrin, fluvalinát, flucitrinát, tralomatrin, metaldehid és rotenon, fungicidek, így karbendazim, tiurám, dodin, maneb, kloroneb, benomil, cimoxanil, fenpropidin, fenpropimorf, triadimefon, kaptán, tiofenát-metil, tiabendazol, foszetil-Al, klorotalonil, diklorán, metalaxil, kaptafol, iprodion, oxadixil, vinklozolin, kaszugamicin, mikobutanil, tebukonazol, difenokonazol, dinikonazol, flukinkonazol, ipkonazol, metkonazol, penkonazol, propikonazol, unikonazol, flutriafol, prokloraz, pirifenox, fenarimol, triadimenol, diklobutrazol, réz-oxi-klorid, furalaxil, folpet, fluszilazol, blaszticidin S, diklomezin, edifenfosz, izoprotiolán, iprobenfosz, mepronil, neo-aszozin, pencikuron, probenazol, pirokilon, triciklazol,

validamicin és flutolanil, nematocidok, így aldoxikarb, fenamifosz és fosztietan, baktericidek, így oxitetraciklin, sztreptomycin és három bázisú réz-szulfát, akaricidek, így binapakril, oxitiokinox, klór-benzilát, dikofol, dienoklór, cihexatin, hexitiazox, amitraz, propargit, tebufenpirad és fenbutatin-oxid és biológiai szerek, így a *Bacillus thuringiensis*, baculovírus és az avermektin B.

Bizonyos esetekben más, hasonló hatókörű, de eltérő hatásmódú artropodiciddel való kombináció határozottan előnyös a rezisztencia kezelés szempontjából.

Mezőgazdasági termények, állatok és emberek egészségére veszélyes ízeltlábú kártevők elleni védekezés és azok irtása céljából egy vagy több találmány szerinti vegyületet juttatunk hatásos mennyiségben a kártevő környezetébe, beleértve a fertőzött mezőgazdasági és/vagy nem mezőgazdasági területet, a megvédendő területet, vagy közvetlenül a kártevőre. A kijuttatás előnyös módja a permetezés. Alternatívaként ezen vegyületek granulált formája is kijuttatható a növények levélzetére vagy a talajra. A kijuttatás további módjai többek között a közvetlen és a hosszú hatástartamú permetezés, légi permetezés, szisztematikus (felszívódó) felvétel, csalétek, fülcimke, labdacsok, ködösítők, füstképzők, aeroszolok és sok egyéb. A vegyületek belekeverhetők az ízeltlábúak által fogyasztott csalétekbe vagy alkalmazhatók csapdákbán és hasonlókbán.

A találmány szerinti vegyületek alkalmazhatók tiszta állapotban, de a leggyakrabban a kívánt végfelhasználásnak megfelelő készítmény alakjában alkalmazzuk őket, amely egy vagy több vegyületet tartalmaz megfelelő vivőanyaggal, higítószerrel és felületaktív anyaggal együtt, esetenként táplálékkal keverve. A kijuttatás előnyös módja a vegyületek vizes diszperziójának vagy finomított olajjal készített oldatának a kipermetezése. Olajokkal és olaj koncentrátumokkal, területfokozóval, ragasztó anyagokkal, adjuvánsokkal, hatásfokozókkal és más oldószerekkel, így piperonil-butoxiddal alkotott kombinációban a vegyület hatékonysága gyakran növelhető.

A hatásos védekezéshez szükséges dózis olyan

tényezőktől függ, mint az irtandó ízeltlábú faja, a kártevő életciklusa, életszakasza, mérete, lelőhelye, az évszak, a gazdanövény vagy -állat, a táplálkozási és szaporodási viselkedés, a környezet nedvességtartalma, a hőmérséklet és hasonlóak. Normál körülmények között hektáronként körülbelül 0,01-2 kg hatóanyag elegendő mezőgazdasági ökológiai rendszerek kártevőirtására, de 0,001 kg/hektár is elegendő vagy akár 8,0 kg/ha is szükséges lehet. Nem mezőgazdasági alkalmazás esetén a hatásos mennyiség körülbelül 1,0 - 50,0 mg/m², de 0,1 mg/m² is elegendő lehet, vagy akár 150,0 mg/m²-es dózis is szükségessé válhat.

Az alábbi kísérletek a találmány szerinti vegyületek hatékonyságát mutatják be különböző kártevők esetében. A vegyületek által kifejtett kártevőirtó hatás azonban nem korlátozódik ezekre a fajokra. A vegyületek leírása az A-C. táblázatokban található.

A. kísérlet

Fall Armyworm (*Spodoptera frugiperda*)

A kísérleti egységek mindegyike 16 H.I.S. (magas törési értékű sztirol) cellából áll. 12 cellában nedves szűrőpapír és körülbelül 8 cm² lima levél, a másik 4 cellában 0,5 cm rétegvastagságban búza csíra van. Egy 230 ml-es műanyag edénybe 15 - 20 db 3. stádiumú *Spodoptera frugiperda* lárvát helyeztünk. Az egyes teszt vegyületek oldatát (oldószer: acetone : desztillált víz; 75 : 25 %-os arányban) permeteztük a tálcára és az edénybe. A permetezést úgy hajtottuk végre, hogy a tálca és az edény egy szállító szalagon közvetlenül egy lapos ventillátoros hidraulikus szórófej alatt haladt el, amely a permetet kb. 0,55 kg/ha hatóanyag mennyiségben 207 kPa nyomással juttatta ki. A rovarokat a tálcába helyeztük (cellánként egy rovar). A tálcákat lefedtük és 50 %-os páratartalom mellett 27°C hőmérsékleten tartottuk 48 órán át, amely után a 12 "lima leveles" cella eredményét kiértékeltek. A megmaradt 4 cellát a 7. napon értékeltük ki késleltetett (elhúzódó) toxicitás szempontjából. A vizsgált vegyületek közül a 4. számú vegyület eredményezett 80 %-os vagy annál nagyobb mortalitást (0,13 kg/ha dózissal

vizsgálva).

B. kísérlet

Southern Corn Rootworm (*Diabrotica undecimpunctata howardi*)

230 ml-es műanyag edényekbe 1 - 1 csírázott kukorica szemet helyezve készítettük elő a kísérleti egységeket. Három kísérleti egységes sorozatokat a kísérleti vegyületek egyedi oldatával permeteztünk az A. kísérletnél leírt módon. Miután az edényekben a permet megszáradt, minden edénybe 5 db, 3. stádiumban lévő *Diabrotica undecimpunctata* lárvát helyeztünk. Megnedvesített fogászati tampont helyeztünk minden edénybe a kiszáradás megakadályozása céljából, majd lefedtük őket. Az edényeket ezután 48 órán keresztül 27°C hőmérsékleten és 50 % relatív páratartalom tartottuk. Az idő letelte után mortalitás vizsgálatot végeztünk. A vizsgált vegyületek közül az alábbiak eredményeztek 80 %-os vagy annál nagyobb mortalitást: 1, 2, 3*, 4*, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14**, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 38*.

*: 0,13 kg/ha dózissal vizsgálva

** : A felsorolt 14-38. számú vegyületek esetében a kísérletet azonos eljárással hajtottuk végre, ahol az edények szója-búzacsírárt tartalmaztak és második stádiumban lévő lárvákat használtunk.

C. kísérlet

Aster Leafhopper (*Mascrosteles fascifrons*)

A kísérleti egységek 350 ml-es edényekből álltak, amelyekben 2,54 cm-es sterilizált talaj- és 1,27 cm-es homokrétegben zab (*Avena sativa*) csíranövények voltak. A kísérleti edényeket az alább felsorolt vegyületek egyedi oldatával permeteztük az A. kísérletnél leírt módon. Miután a permet rászáradt a zab növénykékre, 10 - 15 db kifejlett *Mascrosteles fascifrons* példányt juttattunk a szellőző tetővel ellátott edényekbe. Az edényeket ezután 48 órán keresztül 27°C hőmérsékleten és 50 % relatív páratartalom

tartottuk. Az idő letelte után mortalitás vizsgálatot végeztünk. A vizsgált vegyületek közül az alábbiak eredményeztek 80 %-os vagy annál nagyobb mortalitást: 1, 2, 7, 15, 16, 21, 22, 25, 26, 38*.

*: 0,13 kg/ha dózissal vizsgálva

D. kísérlet

Boll Weevil (*Anthonomus grandis*)

Egy 260 ml-es edényekből álló sorozat mindegyikébe 5 - 5 db kifejlett *Anthonomus grandis* példányt helyeztünk. A kísérleti edényeket az alább felsorolt vegyületek egyedi oldatával permeteztük az A. kísérletnél leírt módon. Az edényeket szellőző fedővel takartuk le és 48 órán keresztül 27°C hőmérsékleten és 50 % relatív páratartalom tartottuk. Az idő eltelte után mortalitás vizsgálatot végeztünk. A vizsgált vegyületek közül az alábbiak eredményeztek 80 %-os vagy annál nagyobb mortalitást: 1, 15, 21, 29, 32.

E. kísérlet

Black Bean Aphid (*Aphis fabae*)

Vizitorma (*nasturium*) leveleket megfertőztünk 10 - 15 db tetűvel (az *Aphis fabae* valamennyi fejlődési fokával) és fonákjukkal felfelé fordítva bepermeteztük az A. kísérletnél leírt módon. Ezután a leveleket 0,94 mm átmérőjű, 4 ml vizes cukoroldatot tartalmazó kémcsőbe helyeztük és lefedtük egy 28 ml-es átlátszó mérőedénnyel, hogy a levélről lehulló tetvek elmenekülését megakadályozzuk. Az edényeket 48 órán keresztül 27°C hőmérsékleten és 50 % relatív páratartalom tartottuk. Az idő letelte után mortalitás vizsgálatot végeztünk. A vizsgált vegyületek közül az alábbiak eredményeztek 80 %-os vagy annál nagyobb mortalitást: 19, 20, 33.

F. kísérlet

Green Leafhopper (*Nephotettix cincticeps*)

Három 1,5 leveles állapotú, körülbelül 10 cm magas rizs csíranövényt ültetünk egy "Kumiai Brown" mesterséges talajt

tartalmazó, 14 ml-es műanyag edénybe. Ezután 7 ml desztillált vizet adunk az edénybe. A kísérleti vegyszert először acetonban feloldjuk, majd annyi vizet adunk hozzá, hogy 75 : 25 arányú aceton - víz keverék jöjjön létre. A kísérleti vegyszer koncentrációja az oldószer keverékben 100 ppm. A négy műanyag edényt (négy ismétlés) egy permetező kamrás forgó asztalra helyezzük. Az edényeket 45 másodpercig permetezzük a vegyszeroldat 50 ml-ével, $2,0 \text{ kg/cm}^2$ nyomáson, légporkasztású fuvókával. A 45 másodperces időtartam alatt a forgóasztal 7,5 fordulatot tesz meg. A vegyszeres kezelés után az edényeket kb. 2 órán át szellőztetett, zárt helyen tartjuk, hogy megszáradjanak. A száradást követően az edényeket kúpos alakú teszt egységekbe helyezzük és a talaj felületét 2 - 3 mm kvarc homokkal borítjuk. 8 - 10 db 3. nimfa állapotú *Nephotettix cincticeps* példányt helyezünk a fenti egységekbe, aspirátor használatával. A teszt egységeket 27°C hőmérsékleten, 65 % relatív páratartalom tartjuk. Az élő és elpusztult nimfák összeszámlálását 24 - 48 órával a megfertőzést követően végezzük. A járásképtelen rovarokat elpusztultnak tekintjük. A vizsgált vegyületek közül az alábbiak eredményeztek 80 %-os vagy annál nagyobb mortalitást 48 órával a megfertőzést követően: 1, 15, 25, 28, 29, 30, 31, 32.

G. kísérlet

Brown Planthopper (*Nilaparvata lugens*)

Az F. kísérletnél leírt eljárásban teszt fajként *Nilaparvata lugens* példányokat alkalmazunk. A vizsgált vegyületek közül az alábbiak eredményeztek 80 %-os vagy annál nagyobb mortalitást 48 órával a megfertőzést követően: 1, 4, 9, 14, 15, 19, 21, 22, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33.

H. kísérlet

A felszívódó oldat hatása Green Leafhopper (*Nephotettix cincticeps*) nimfái ellen

A kísérleti vegyszert közvetlenül 10 ml desztillált

vízbe adjuk és teljesen feloldjuk. Ezt az oldatot kúpos teszt egységbe öntjük. Ezután három rizs (*Oryza sativa*) csíranövényt helyezünk a kísérleti egységbe egy bemetszett szivacs korong alkalmazásával. A szivacs korong lehetővé teszi, hogy a csíranövény gyökérzete teljesen belemerüljön a vegyszeroldatba, míg a növény föld feletti része nem érintkezik az oldattal. A szivacs az ellen is védelmet nyújt, hogy a teszt rovarok véletlenszerűen érintkezésbe kerüljenek a kísérleti oldattal. A vegyszeroldat felszíni és a szivacs korong alja közti 7 - 10 mm-es távolság megakadályozza a szivacs vegyszerrel történő véletlenszerű beszennyeződését. A kísérleti szer koncentrációja a vegyszeroldatban 100 ppm. A rizs csíranövényeket 24 órán át termesztő kamrában tartjuk, 27°C hőmérsékleten és 65 % relatív páratartalommal, hogy a vegyszer felszívódhasson. 8 - 10 db 3. nimfa állapotú *Nephotettix cincticeps* példányt helyezünk a fenti egységekbe, aspirátor használatával. A megfertőzött egységeket a fent leírt hőmérsékleti és páratartalmi körülmények között tartjuk. Az élő és elpusztult nimfák összeszámlálását 24 - 48 órával a megfertőzést követően végezzük. A járásképtelen rovarokat elpusztultnak tekintjük. A vizsgált vegyületek közül az alábbiak eredményeztek 80 %-os vagy annál nagyobb mortalitást 48 órával a megfertőzést követően: 1, 15, 16, 21, 22, 28, 29.

I. kísérlet

A felszívódó oldat hatása *Brown Planthopper* (*Nilaparvata lugens*) nimfái ellen

A H. kísérletben ismertetett eljárást ismételjük meg, azzal az eltéréssel, hogy teszt rovarként *Brown Planthopper* (*Nilaparvata lugens*) nimfáit alkalmazzuk. A vizsgált vegyületek közül az alábbiak eredményeztek 80 %-os vagy annál nagyobb mortalitást 48 órával a megfertőzést követően: 1, 9, 15, 16, 21, 22, 26, 28, 29.

Szabadalmi igénypontok

1. (I) és (II) általános képletű vegyületek, amelyeknek a képletében

- Q jelentése (Q-1), (Q-2), (Q-3), (Q-4), (Q-5) vagy (Q-6) általános képletű csoport,
- X oxigénatomot, kénatomot vagy $=NR^6$ csoportot jelent,
- Y oxigén- vagy kénatomot képvisel,
- Z jelentése hidrogénatom, halogénatom, $-CN$, $-NO_2$, 1-3 szénatomos alkil-, 1-3 szénatomos halogén-alkil-, 1-3 szénatomos alkoxi-, 1-3 szénatomos halogén-alkoxi- vagy $-S(O)_nR^7$ csoport,
- R 1-3 szénatomos alkilcsoportot képvisel,
- R^1 jelentése 1-6 szénatomos alkil-, 1-6 szénatomos halogén-alkil-, 1-5 szénatomos alkoxi-, 2-5 szénatomos alkoxi-alkil-, 2-6 szénatomos alkenil-, 2-6 szénatomos halogén-alkenil-, 2-6 szénatomos alkinil-, 3-6 szénatomos halogén-alkinil-, 3-6 szénatomos cikloalkil-, 4-7 szénatomos cikloalkil-alkil-, $-N(R^4)R^5$, adott esetben 1 vagy 2 W szubsztituenssel helyettesített fenil-, adott esetben 1 vagy 2 W szubsztituenssel helyettesített benzil- vagy olyan 1-5 szénatomos alkilcsoport, amely $-CN$, $-N(R^4)R^5$ vagy $-S(O)_nR^7$ csoporttal lehet helyettesítve,
- R^2 jelentése hidrogénatom, 1-2 szénatomos alkil-, 1-2 szénatomos halogén-alkil-, formil-, 2-3 szénatomos alkil-karbonil-, 2-3 szénatomos alkoxi-karbonil-, 3-szénatomos alkenil- vagy 3-szénatomos alkinilcsoport, vagy
- R^1 és R^2 együttesen $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ vagy $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ csoportot alkothat,
- R^3 1-2 szénatomos alkil- vagy 1-2 szénatomos halogén-alkil-csoportot jelent,
- R^4 és R^5 egymástól függetlenül metil- vagy etilcsoportot képvisel vagy
- R^4 és R^5 együttesen $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ vagy $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ csoportot alkothat,
- R^6 hidrogénatomot, 1-3 szénatomos alkil- vagy 1-3 szénatomos halogén-alkoxi-csoportot jelent,
- R^7 1-2 szénatomos alkil- vagy 1-2 szénatomos halogén-alkil-csoportot képvisel,

W jelentése halogénatom, 1-2 szénatomos alkil-, 1-2 szénatomos alkoxi-, $-\text{CF}_3$ vagy $-\text{OCF}_3$ csoport és
 n értéke 0, 1 vagy 2.

2. Az 1. igénypont szerinti vegyületek, amelyeknek a képletében

R^1 jelentése 1-4 szénatomos alkil-, 3-5 szénatomos cikloalkil-, 4-5 szénatomos cikloalkil-alkil- vagy 1-5 szénatomos, $-\text{CN}$ csoporttal helyettesített alkilcsoport,
 R^2 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,
 R^3 jelentése metilcsoport,
 X jelentése oxigén- vagy kénatom és
 Z jelentése hidrogén- vagy halogénatom.

3. A 2. igénypont szerinti vegyületek, amelyeknek a képletében Q jelentése (Q-1) vagy (Q-6) képletű csoport.

4. A 3. igénypont szerinti vegyületek, amelyeknek a képletében Q jelentése (Q-1) képletű csoport.

5. A 3. igénypont szerinti vegyületek, amelyeknek a képletében Q jelentése (Q-6) képletű csoport.

6. A 4. igénypont szerinti alábbi vegyületek valamelyike:

N-(1-metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karboxamid,

N-(1-metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karbotioamid,

N-(1-metil-propil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karboxamid és

3-klór-N-(1-metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karboxamid.

7. A 6. igénypont szerinti

N-(1-metil-etil)-6-[(metil-szulfonil)-oxi]-2-piridin-karboxamid.

8. Arthropodicid készítmény, amely egy, az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti vegyület hatásos mennyiségét

és valamilyen hordozóanyagot tartalmaz.

9. Eljárás Arthropodák irtására, azzal jellemezve, hogy az Arthropodákat vagy azok környezetét az 1 -7. igénypontok bármelyike szerinti vegyületek valamelyikének Arthropodákkal szemben hatásos mennyiségével hozzuk érintkezésbe.

5 cikkkel megjelöl

1994. 12. 05

PK

A meghatalmazott



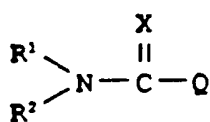
GÓDÖLLE, KÉKES, MÉSZÁROS & SZABÓ
Szabadalmi és Védjegy Iroda
1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b
Mészáros Enikő
szabadalmi ügyvivő

1300/94

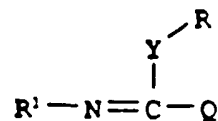
A KÖZZÉTETELI
PÉLDÁNY

30553 5/1

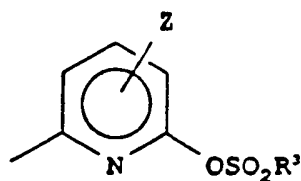
68254



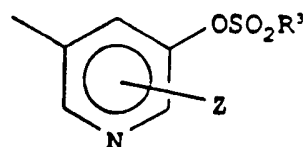
(I)



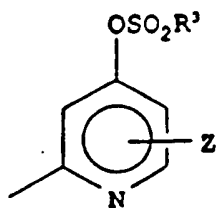
(II)



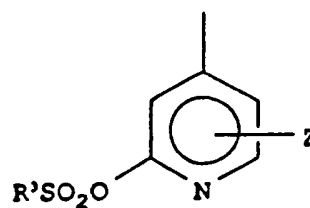
(Q-1)



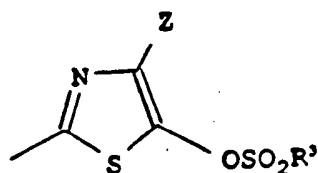
(Q-2)



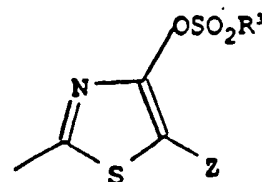
(Q-3)



(Q-4)

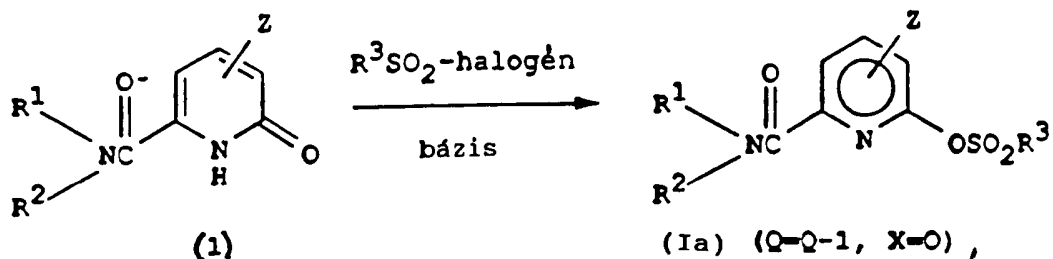


(Q-5)



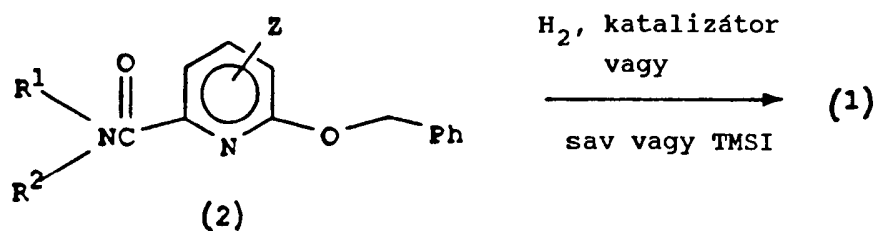
(Q-6)

1. reakcióegyenlet

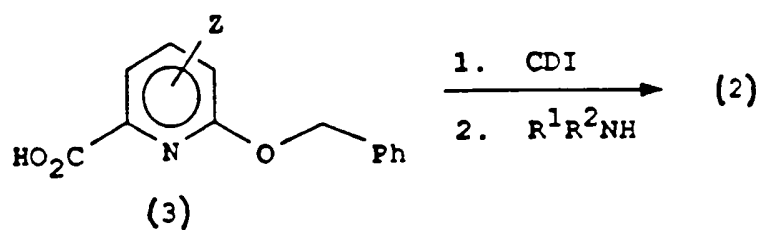


GÖDÖLLE, KÉKES, MÉSZÁROS ÉS SZABÓ
Szabadalmi és Védjegy Iroda
1024 Budapest, Keleti Károly u. 13/b
Mészáros Enikő
szabadalmi ügyvivő

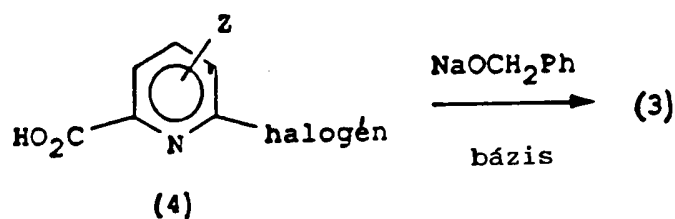
2. reakcióegyenlet



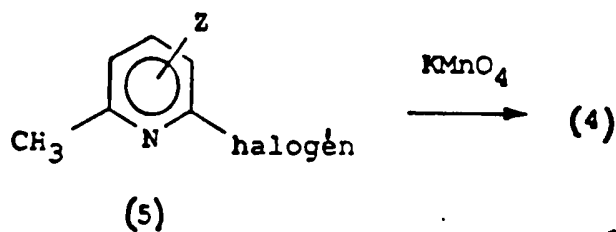
3. reakcióegyenlet



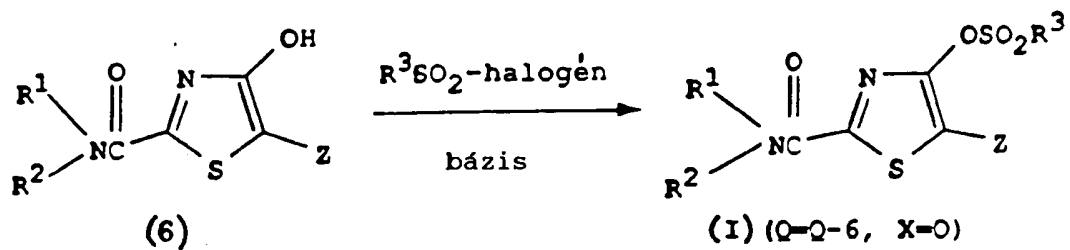
4. reakcióegyenlet



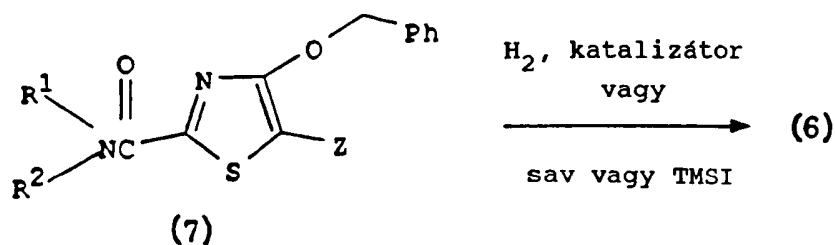
5. reakcióegyenlet



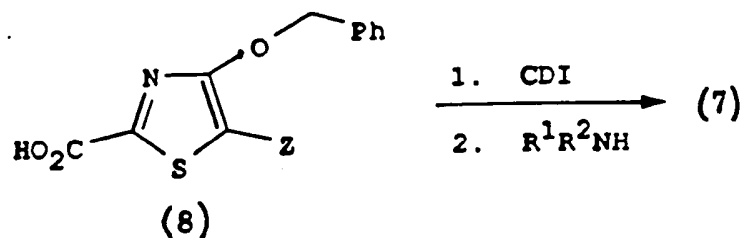
6. reakcióegyenlet



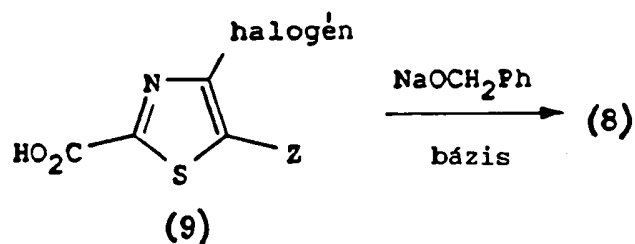
7. reakcióegyenlet



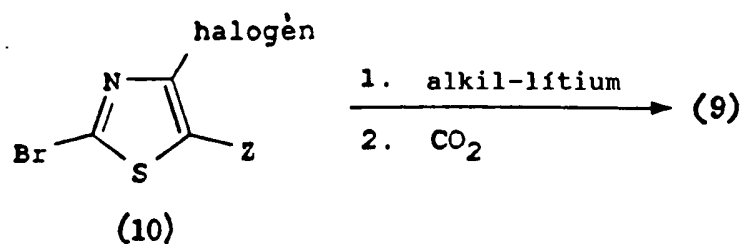
8. reakcióegyenlet



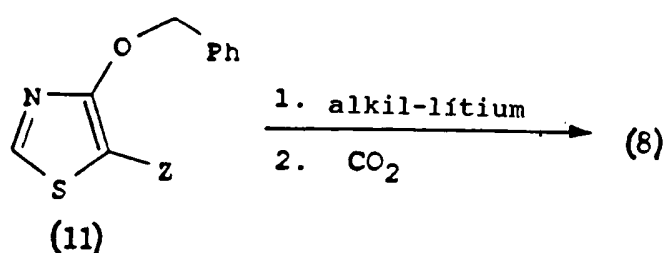
9. reakcióegyenlet



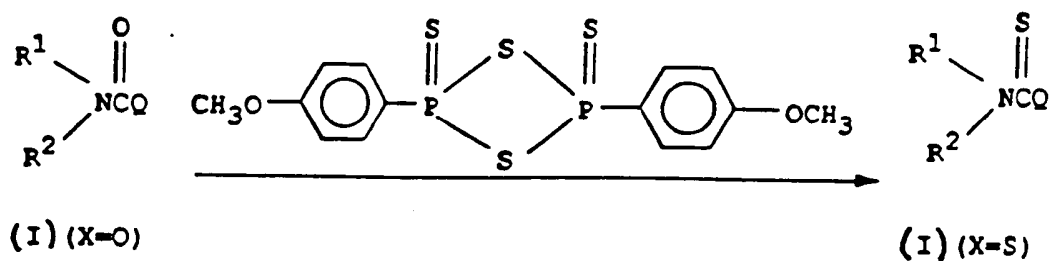
10. reakcióegyenlet



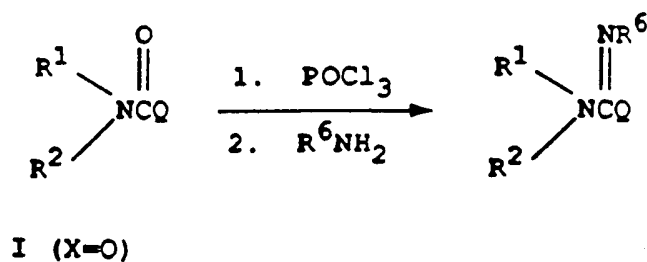
11. reakcióegyenlet

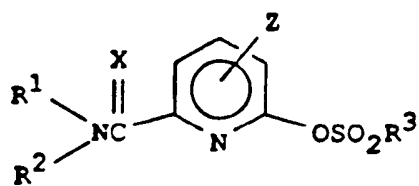


12. reakcióegyenlet

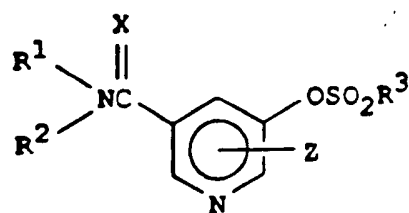


13. reakcióegyenlet

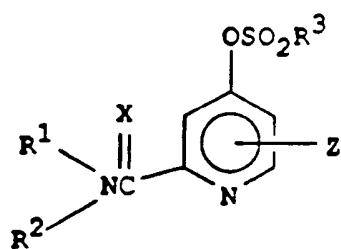




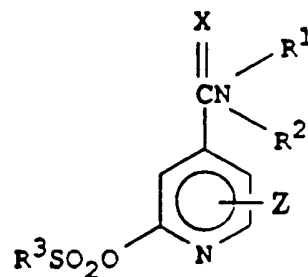
(III)



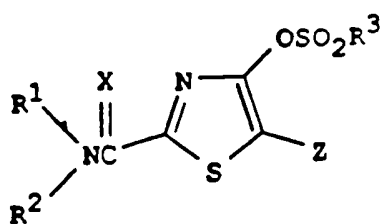
(IV)



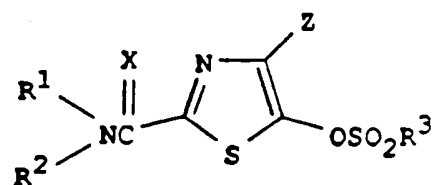
(V)



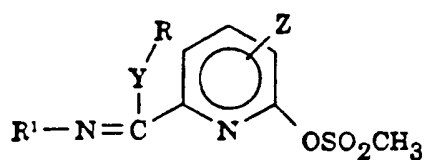
(VI)



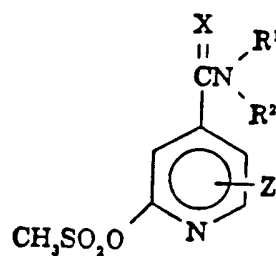
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)