

(19) HU

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) 185 176

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

A bejelentés napja: (22) 80. 11. 25.

(21) 2813/80

A bejelentés elsőbbsége:

(33)
GB(32)
79. 11. 27.(31)
(7940856, 7940857)

A közzététel napja: (41) (42) 83. 11. 28.

Megjelent: (45) 87. 07. 30.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₃

A 01 N 53/00;
C 07 C 61/04

Feltaláló(k): (72)

Bull Michael John, kutató, Lower Halstow, Grayson Basil
Terence, tudományos csoportvezető, Canterbury, Kent, GB

Szabadalmaz: (73)

Schell International Research, Maatschappij B. V., Hága,
NL

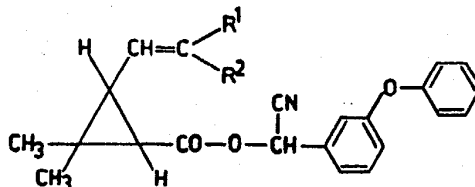
(54)

PESZTICID KÉSZÍTMÉNY, VALAMINT ELJÁRÁS A HATÓANYAGÁT KÉPEZŐ CIKLOPROPÁNKARBONSAV-ÉSZTEREK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány új peszticid készítményekre, valamint az ezek hatóanyagát képező új ciklopropánkarbonsav-észterek előállítására vonatkozik. A találmány szerinti készítmények hatóanyagát a (I) általános képletű ciklopropánkarbonsav-észterek – a képletben R^1 és R^2 egymástól függetlenül klór- vagy brómatomot vagy metilcsoportot jelent – 1RcisS- és 1SciszR-izomerjeinek 1:1 arányú elegye képezi. Ezt az elegyet a találmány értelmében úgy állítjuk elő, hogy (I) általános képletű vegyület – a képletben R^1 és R^2 jelentése a tárgyi körben megadott – 1RcisS-, 1SciszR-, 1RcisR- és 1SciszS-izomerekből álló elegyet oldószerrel kezelünk, majd az 1RcisS- és 1SciszR-izomerek 1:1 arányú, az 1SciszS- és 1RcisR-izomerektől lényegében mentes elegyét kristályos csapadék formájában az 1SciszS- és 1RcisR-izomerek oldatától elkülönítjük.

A találmány szerinti hatóanyagot tartalmazó készítmény peszticid hatása sokkal nagyobb, mint a megfelelő racém elegyet tartalmazó készítményé.



(I)

A találmány inszekticid és akaricid készítményekre, valamint a hatóanyagukat képező új ciklopropánkarbonsav-észterek előállítására vonatkozik.

A (I) általános képletű ciklopropánkarbonsav-észterek – a képletben R^1 és R^2 egymástól függetlenül klór- vagy brómatomot vagy metilcsoportot jelent – például az 1 413 491. számú nagy-britanniai vagy a 4 024 163. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokból ismert, peszticid hatású vegyületek. Ezek a vegyületek a peszticid hatású vegyületek egy osztályát képező, a szakirodalomban „piretroid inszekticidek”-nek nevezett vegyületek közé tartoznak. A (I) általános képletű vegyületek a savmaradék ciklopropángyűrűjében két aszimmetriacentrumot és az alkoholrészben egy harmadik aszimmetriacentrumot tartalmaznak, így nyolc különböző izomer formájában képződhetnek. Általában ismeretes Itaya és munkatársai „Synthetic Pyrethroids” c. munkájából (ACS Symposium Series 42, 45–54. c.), hogy a ciklopropángyűrű vonatkozásában cisz-konfigurációjú vegyületeknek nagyobb a peszticid aktivitása, és hogy általában a legnagyobb peszticid hatású izomer az az izomer, amelyet egyszerűen 1RciszS-izomernek neveznek, az Elliott és munkatársai által a Nature, 248. 710–711 (1974) szakirodalmi helyen ismertetett elvek szerint a savmaradék konfigurációját az 1Rcisz-jelzéssel és az alkoholrész konfigurációját az S-jelzéssel jelölve.

Az 1RciszS-izomer önmagában való előállítását célzó kísérletek kizárólag 1Rcisz-konfigurációjú ciklopropánkarbonsav-maradékokot tartalmazó köztitermek előállítására vagy az 1Rcisz-vegyületnek 1SciszS-vegyülettől optikai rezolválással végzett elválasztására irányulnak (lásd például a 2 718 039. sz. NSZK-beli közrebocsátási iratot). A (I) általános képletű vegyületek előállításakor az 1Rcisz-konfigurációjú köztitermek ciklopropánkarbonsav észterezése során az 1RciszR- és az 1RciszS-konfigurációjú végtermékek elegye képződik. Ezeknek a végtermékeknek az egymástól való elválasztása – legalábbis elvileg – fizikai módszerekkel lehetséges, tekintettel arra, hogy az 1RciszR- és az 1RciszS-vegyületek nem enantiomerek. Az említett vegyületek elválasztása viszonylag könnyen megoldhatónak bizonyult abban az esetben, ha R^1 és R^2 egyaránt brómatomot jelent. Az elválasztás sokkal nehezebb és költségesebb a többi esetben, például ha R^1 és R^2 egyaránt klóratomot jelent.

Felismertük, hogy előállítható egy olyan új izomerelegy, amely legfeljebb négyszer nagyobb mennyiségben tartalmazza valamely (I) általános képletű vegyület legnagyobb peszticid aktivitású 1RciszS-izomerjét, mint a nyolcféle izomert azonos arányban tartalmazó (I) általános képletű vegyület. Ennek az új izomerelegynek az az előnye, hogy rendkívül egyszerűen és viszonylag olcsón állítható elő úgy, hogy nincs szükség aszimmetrikus szintézis vagy optikai rezolválási lépés végrehajtására.

Sikerült tehát előállítanunk (I) általános képletű vegyületeket az 1RciszS- és az 1SciszR-izomerek 1:1 arányú – 1SciszS- és az 1RciszR-izomerektől lényegében mentes – elegyének formájában.

Ezek közül az (I) általános képletű vegyületek közül igen hatásosak az R^1 és R^2 helyén halogénatomot hordozó és különösen hatásosak az R^1 és R^2 helyén egyaránt klóratomot hordozók. Így tehát különösen előnyös az az izomerelegy, amely nem más, mint a 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-2-fenoxibenzil-észter 1RciszS- és 1SciszR-izomerjének 1:1 arányú elegye, mégpedig legalább 75 °C olvadáspontú kris-

tályos szilárd anyag formájában. Előnyösen ez az olvadáspont legalább 80 °C, különösen előnyösen 84 °C és 87 °C közötti.

A találmány szerinti vegyületeket úgy állítjuk elő, hogy (I) általános képletű vegyület 1RciszS-, 1SciszS-, 1RciszR- és 1SciszR-izomerjeinek elegyét szelektív oldószerekkel kezeljük, majd az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek 1:1 arányú, 1RciszR- és 1SciszS-izomerektől lényegében mentes elegyét kristályos csapadék formájában elkülönítjük az 1SciszS- és 1RciszR-izomereket tartalmazó anyalúgtól.

A találmány szerinti eljárást előnyösen úgy hajtjuk végre, hogy az 1RciszS-, 1SciszS-, 1RciszR- és 1SciszR-izomerek elegyének oldatát hűtjük.

Alternatív módon a találmány szerinti eljárást úgy is végrehajthatjuk, hogy az 1RciszS-, 1SciszS-, 1RciszR- és 1SciszR-izomerek elegyét szobahőmérsékleten vagy ennél alacsonyabb hőmérsékleten érintkeztetjük az oldószerekkel, majd az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek kristályos szilárd anyag formájában visszamaradó 1:1 arányú elegyét elválasztjuk a képződő oldattól, amely az 1SciszS- és az 1RciszR-izomereket tartalmazza.

A találmány szerinti eljárás végrehajtásához olyan oldószert használhatunk, amelyben az 1RciszS/1SciszR enantiomerpár lényegesen rosszabbul oldódik, mint az 1SciszS/1RciszR enantiomerpár.

Az e célra alkalmazható oldószerek közé tartoznak a legfeljebb 8 szénatomot tartalmazó alkánok (például a pentán), 30–50 °C és 100–120 °C közötti forráspont-tartományú petroléterek (előnyösen a 40–60 °C vagy 60–80 °C forráspont-tartományúak) és az 1–4 szénatomos alkanolok (például az izopropanol).

Az 1RciszS/1SciszR enantiomerpár kristályosítását –50 °C és +20 °C, előnyösen 0 °C és 10 °C közötti hőmérsékleten hajthatjuk végre, a jelenlevő különböző izomerek koncentrációjától függően.

A találmány szerinti kristályos vegyület szeparálása, illetve elkülönítése az 1SciszS- és az 1RciszR-izomereket tartalmazó anyalúgtól szokásos módon, például szűréssel, centrifugálással vagy dekantálással történhet.

A (I) általános képletű vegyületek 1SciszS- és 1RciszR-izomerjeit tartalmazó oldat kiindulási anyagként további mennyiségű találmány szerinti izomerelegy előállításához hasznosítható. Felismertük ugyanis, hogy alkalmas bázis hatására megfelelő reakciókörülmények között racemizálódás megy végbe a (I) általános képletű vegyület alkoholrészének α -szénatomjánál, az oldatban lévő 1SciszS- és 1RciszR-izomerek egy része átalakulhat 1SciszR-, illetve 1RciszS-izomerré és így a fentiekben ismertetett módon további mennyiségű találmány szerinti izomerelegy különíthető el.

A találmány szerinti eljárást tehát előnyösen úgy hajtjuk végre, hogy a (I) általános képletű vegyület 1SciszS- és 1RciszR-izomerjeinek visszamaradó oldatát bázissal kezeljük, majd a bázissal végzett kezeléssel egyidejűleg vagy azt követően az oldatból az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek 1:1 arányú elegyét elkülönítjük.

Ha az előbb említett előnyös megoldás végrehajtása során az 1RciszS-, 1SciszS-, 1RciszR- és 1SciszR-izomerek elegye tökéletesen feloldódik az oldószerekben és az így kapott oldat mind a négy cisz-izomerből azonos mennyiségeket tartalmaz, akkor az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek legalább egy részét az oldatból az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek 1:1 arányú – 1RciszR- és 1SciszS-izomerektől lényegében mentes – elegyének formájában

elkülönítjük a bázissal végzett kezelést megelőzően vagy a kezelés alatt.

A találmány szerinti eljárásban hasznosítható bázisok közé tartoznak az ammónia, primer, szekunder és tercier aminok, alkálifém-hidroxidok, alkálifém-karbonátok, alkálifém-alkoholátok és bázikus ioncserélő gyanták. Az előnyös amin-típusú bázisok egy vagy több 1–4 szénatomos alkil- és/vagy benzilcsoportot tartalmaznak, vagy továbbá legfeljebb 4 szénatomot tartalmazó alkilén-diaminok (például etilén-diamin) vagy 5- vagy 6-tagú, nitrogénatomot és adott esetben további heteroatomként oxigén-, kén- vagy nitrogénatomot tartalmazó heterociklusos aminok (például pirrolidin, morfolin vagy piperidin) lehetnek.

A találmány szerinti eljárás korábban ismertetett előnyös kivitelezési módja kívánt esetben két önálló lépésben, adott esetben külön reaktorokban vagy – folyamatosan üzemeltetett berendezés esetén – külön reakciózónákban hajtható végre. Így például a bázissal végzett kezelést például 20 °C és 100 °C, előnyösen 20 °C és 60 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre a gyors racemizálódás biztosítása céljából, majd hűtéssel kikristályosítjuk az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek 1:1 arányú elegyét. Heterogén fázisú reagáltatás esetén az eljárásnak ez a két művelete ugyanabban a reakciózónában hajtható végre, de eljárástunk úgy is, hogy a magasabb hőmérsékleten bázissal végzett kezelést egy első reakciózónában, míg a kristályosítást egy másik reakciózónában hajtjuk végre.

A bázis azonban lehet szilárd fázisban akkor, ha egy bázikus ioncserélő gyantát, például a Rowex és Amberlite márkanév alatt forgalmazottakat (így például a Dowex AGIX 8, Amerlite IRA 400 vagy Amberlite IR 45 márkanévűeket) vagy például szilárd kálium-karbonátot használunk, és ilyenkor az eljárást vízmentes körülmények között, adott esetben egy 1–4 szénatomot tartalmazó alkanol – például metanol – jelenlétében úgy hajthatjuk végre, hogy a bázist például oszlop formájában egy első reakciózónában magasabb hőmérsékleten hasznosítjuk, és a (I) általános képletű vegyület izomerjeit tartalmazó oldatot egy második reakciózónába vezetjük a kristályosítás végrehajtása céljából.

Ha a találmány szerinti eljárás megvalósításánál a bázis oldatban van és mindkét lépés ugyanabban a reakciózónában hajtható végre, akkor a bázissal végzett kezelést, továbbá az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek 1:1 arányú elegyének kristályosítását egyidejűleg, –50 °C és +20 °C, előnyösen 0 °C és 20 °C közötti hőmérsékleten végezzük. Egy ilyen egyidejű, bázissal végrehajtott kezelés és kristályosítás során az 1RciszS- és 1SciszR-izomereket folyamatosan eltávolítjuk az oldatból kristályosítással. Így a visszamaradó oldat mindig dús 1SciszS- és 1RciszR-izomerekben és a bázis hatására folyamatosan racemizálódás megy végbe. Ennek megfelelően, az ilyen módon végrehajtott találmány szerinti eljárás esetében, a reakciózónába közvetlenül betáplálhatjuk valamely (I) általános képletű vegyület mind a négy cisz-izomerjének arányú elegyét. Az 1SciszS- és 1RciszR-izomerek gyorsabban oldódnak és így ezekben az izomerekben dús oldat képződik. Racemizáció következik be, és az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek 1:1 arányú elegye folyamatosan kikristályosodik az oldatból, miközben az 1SciszS- és 1RciszR-izomereknek lényegében a teljes mennyisége oldatba megy és a végső egyensúly beáll. Ezután még folyamatosan vagy diszkrét adagokban mind a négy

cisz-izomer racém elegyből további járulékos mennyiségeket adagolhatunk.

Ha a találmány szerinti eljárás megvalósításakor nem szilárd fázisú bázist használunk, bázisként előnyösen ammónia, primer, szekunder vagy tercier amin vagy pedig egy alkálifém-karbonát – előnyösen nátrium- vagy kálium-karbonát – vizes oldatát használhatjuk.

Felsimertük, hogy a racemizálódási sebesség megnövelhető, ha valamely (I) általános képletű vegyület 1SciszS- és 1RciszR-izomerjeinek oldatát valamely 1–4 szénatomot tartalmazó alkanol – például metanol – jelenlétében kezeljük a bázissal. A racemizálódási sebesség akkor is növelhető, ha az említett oldatot a bázissal egy fázis-transzfer katalizátor jelenlétében kezeljük. Ilyen katalizátorként előnyösen kvaterner ammónium-halogenideket használhatunk. Az utóbbi típusú vegyületek szubsztituensként például 1–4 szénatomot tartalmazó alkil- és/vagy benzilcsoportokat hordoznak. Az előnyösen hasznosítható kvaterner ammónium-halogenidek közé tartoznak a tetrabutil-ammónium- és benzil-trietil-ammónium-kloridok és -bromidok.

A találmány szerinti eljárással előállítható elegyek az adott (I) általános képletű vegyület inszekticidként vagy akaricidként leghatásosabb izomerjét tartalmazzák.

A találmány tárgya továbbá olyan peszticid készítmény, amely hatóanyagként (I) általános képletű vegyületet tartalmaz szokásos segédanyagokkal kombinálva, és amely gyakorlatilag mentes az adott (I) általános képletű vegyület 1SciszS- és 1RciszR-izomerjeitől.

A találmány szerinti peszticid készítményekben alkalmazható segédanyagok közé szilárd vagy folyékony, szerves vagy szervetlen, természetes vagy mesterséges eredetű hordozóanyagok tartoznak. A hatóanyagot célszerűen legalább egy ilyen hordozóanyaggal alakítjuk felhasználásra kész készítménnyé, amikor a hordozóanyag feladata a készítménynek a kezelendő helyre, például növényekre, növényi magvakra vagy talajra való juttatásának az elősegítése vagy pedig a készítmény tárolásának, szállításának vagy kezelésének a megkönnyítése.

A találmány szerinti peszticid készítmények hordozóanyag mellett előnyösen még legalább egy felületaktív anyagot is tartalmaznak. Felületaktív anyagként emulgeáló-, diszpergáló- vagy nedvesítőszer alkalmazhatunk. A felületaktív anyag nemionos vagy ionos lehet. A peszticid készítményeket rendszerint koncentrált formában készítjük el és szállítjuk, majd ezután a felhasználást megelőzően a felhasználó hígítással állíthatja be a hatóanyag megfelelő felhasználási koncentrációját.

A peszticid készítmények előállításához szokásosan használt hordozó- és felületaktív anyagok bármelyike felhasználható a találmány szerinti peszticid készítményekben. Ezekről a szokásos hordozó- és felületaktív anyagokról jó áttekintést ad az 1 232 930. számú nagy-britanniai szabadalmi leírás.

A találmány szerinti készítmény elkészíthető például nedvesíthető por, mikrokapszula, porozószer, szemcse, oldat, emulgeálható koncentrátum, emulzió, szuszpenziós koncentrátum vagy aeroszol formájában. A készítmény leadhatja szabályozható módon is a hatóanyag-tartalmát, vagy el lehet készítve csaletekként való felhasználásra is.

A nedvesíthető porkészítmények rendszerint 25, 50 vagy 75 súly% hatóanyagot és a közömbös szilárd hor-

dozóanyagban túlmenően rendszerint 3–10 súly% mennyiségben diszpergálószer, továbbá adott esetben 0–10 súly% mennyiségben stabilizátort, áthatalást elősegítő szert és/vagy tapadásfokozót tartalmaznak. A porozószereket rendszerint olyan koncentrátumokként készítjük el, amelyeknek az összetétele hasonló a nedvesíthető porkészítményekéhez, azonban diszpergálószer nem tartalmaznak. Ezek a porkoncentrátumok azután a felhasználás helyén további mennyiségű szilárd hordozóanyaggal 0,5–10 súly%-os hatóanyag-tartalomig hígíthatók.

A szemcsés készítmények szemcsemérete általában 0,152 mm és 1,676 mm közötti, és agglomerációs vagy impregnációs módszerekkel állíthatók elő. Általában ezek a készítmények 0,5–25 súly% hatóanyagot és 0–10 súly% adalékanyagot, például stabilizátort, a hatóanyag leadását lassító anyagot és/vagy kötőanyagot tartalmaznak.

Az emulgeálható koncentrátumok rendszerint 10–50 vegyes% hatóanyagot, 2–20 vegyes% emulgeálószeri és 0–20 vegyes% egyéb adalékot – például stabilizátort, áthatalást elősegítő szert és/vagy korróziógátlót – is tartalmaznak az oldószeren és adott esetben a ko-oldószeren túlmenően. A szuszpenziós koncentrátum stabil, nemüledő, könnyen folyó termék, és rendszerint 10–75 súly% hatóanyagot, 0,5–15 súly% diszpergálószeri, 0,1–10 súly% szuszpendálószeri (például védőkolloidot) és tixotrop ágénst, továbbá 0–10 súly% mennyiségben egyéb adalékanyagot, például habzágátlót, korróziós inhibitor, stabilizátort, áthatalást elősegítő anyagot és/vagy tapadásfokozót, továbbá hordozóanyagként vizet vagy egy olyan szerves folyadékot tartalmaz, amelyben a hatóanyag gyakorlatilag oldhatatlan. A hordozóanyagban bizonyos szerves adalékok és/vagy szervesetlen sók is oldva lehetnek a kiülepedés vagy a víz kifagyása megelőzése céljából.

Valamely találmány szerinti nedvesíthető por vagy emulgeálható koncentrátum vizes hígítása útján képződött vizes diszperziókat és emulziókat a találmány oldalmi körébe tartozóknak tekintjük. Az ilyen diszperziók és emulziók „víz-az-olajban” vagy „olaj-a-vízben” típusúak és sűrű, majonézszerű konzisztenciájúak lehetnek.

A találmányt közelebbről a következő példákkal kívánjuk bemutatni.

1. példa

A 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter 1RcisZS- és 1SciszR-izomerje 1:1 arányú elegyének előállítására kristályosítással, izopropanolt használva

A 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter cisz-izomerjei racém elegyből 5,0 g-ot feloldunk 30 ml izopropanolban enyhe melegítés közben. Az így kapott oldatot 10 °C-ra lehűtjük, majd ezek a hőmérsékleten 20 órán át állni hagyjuk. Csapadék ülepedik ki, amelyet szűrővel elkülönítünk. Így 1,4 g mennyiségben szilárd terméket kapunk 77–81 °C olvadáspontú szintelen kristályok formájában. Nagynyomású folyadékkromatográfiás elemzéssel megállapítható, hogy a termék 90 súly%-os tisztasággal a kiindulási anyag 1RcisZS- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegye.

Az így kapott szilárd termékből 3,2 g-ot pentánból átkristályosítva 2,0 g mennyiségben 84–86 °C olvadás-

pontú szintelen kristályos csapadékot kapunk. Ez az anyag a nagynyomású folyadékkromatográfiás vizsgálat eredménye szerint mintegy 99 súly%-os tisztasággal a kiindulási anyag 1RcisZS- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegye.

2. példa

A 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter 1RcisZS- és 1SciszR-izomerje 1:1 arányú elegyének előállítására kristályosítással, 40–60 °C forráspont-tartományú petrolétert használva

A 2-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter cisz-izomerjeinek racém elegyből 10 g-ot feloldunk 150 ml 40–60 °C forráspont-tartományú petroléterben enyhe melegítés közben. Az így kapott oldatot 20 °C-ra lehűtjük, majd ezen a hőmérsékleten 3 napon át állni hagyjuk. Szintelen kristályos csapadék ülepedik ki. A csapadékot szűrővel elkülönítjük. Így 3,3 g mennyiségben 79–81 °C olvadáspontú terméket kapunk. Ez a termék a nagynyomású folyadékkromatográfiás vizsgálat tanúsága szerint a kiindulási anyag 1RcisZS- és 1SciszR-izomerjeinek több mint 90 %-os tisztaságú 1:1 arányú elegye.

Az előző bekezdésben ismertetett módon előállított termék egy-egy részét egyszer, kétszer, illetve háromszor átkristályosítjuk 40–60 °C forráspont-tartományú petroléterből. Az így kapott termékek – amelyek kivétel nélkül szintelen kristályos csapadékok – olvadáspontja 83–86 °C, 84–86 °C, illetve 86–87 °C, továbbá nagynyomású folyadékkromatográfiás elemzésük tanúsága szerint 99 %-os, 99,9 %-nál nagyobb, illetve 100 %-os tisztaságúak.

3. példa

A 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter 1RcisZS- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegyének előállítására a szilárd racémát 40–60 °C forráspont-tartományú petroléterrel végzett kezelése útján

A 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter összes cisz-izomerjének racém elegyből 10 g-ot 75 ml 40–60 °C forráspont-tartományú petroléterrel 5 napon át szobahőmérsékleten (20 °C-on) keverünk. Az ezután végrehajtott szűrőkor 4,1 g mennyiségben 81,5–83 °C olvadáspontú szintelen kristályos anyag különíthető el. Ez az anyag a nagynyomású folyadékkromatográfiás vizsgálat tanúsága szerint a kiindulási anyag 1RcisZS- és 1SciszR-izomerjeinek mintegy 97 %-os tisztaságú 1:1 arányú elegye.

A fenti 1–3. példák szerint előállított termékek olvadáspontjával összehasonlításban megjegyezzük, hogy a 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter tiszta 1RcisZS-, illetve 1SciszR-izomerjének olvadáspontja 53–54 °C.

4. példa

A 3-(2,2-dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter 1RcisZ- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegyének előállítására kristályosítással, 60–80 °C forráspont-tartományú petrolétert használva

A 3-(2,2-dibrom-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter cisz-izomerjei racém elegyből 10,0 g-ot az 1. és a 2. példákban ismertetett módszerekhez hasonló módon kezelünk, oldószerként 60–80 °C forráspont-tartományú petrolétert használva. Az így kapott nyers termék átkristályosításakor 3,8 g mennyiségben 93–97 °C olvadáspontú szintelen kristályokat kapunk, amelyek a nagynyomású folyadékkromatográfiás elemzés szerint az előállítani kívánt izomer-párra nézve mintegy 80 %-os tisztaságúak. E termék további két átkristályosításakor 3,15 g, illetve 2,7 g mennyiségben olyan szintelen kristályokat kapunk, amelyek olvadáspontja 99–101 °C, illetve 100–101 °C, továbbá amelyek a nagynyomású folyadékkromatográfiás elemzés szerint az előállítani kívánt izomer-párra nézve 95 %-nál, illetve 99 %-nál nagyobb tisztaságúak.

5. példa

A 3-(2-metil-propenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter 1RcisZ- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegyének előállítására kristályosítással, 40–60 °C forráspont-tartományú petrolétert használva

A 2-(2-metil-propenil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter cisz-izomerjei olaj formájú racém keverékéből 15,3 g-ot az 1. és 2. példákban ismertetett módszerekhez hasonló módon kezelünk, oldószerként 40–60 °C forráspont-tartományú petrolétert használva. Először 5,75 g mennyiségben olyan szintelen kristályos terméket kapunk, amelynek olvadáspontja 60–66 °C és a 360 MHz-en elvégzett magmágneses rezonanciaspektroszkópiai analízis (továbbiakban: NMR) tanúsága szerint a kiindulási anyag 1RcisZ- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegyből 90 %-ot tartalmaz. Ezt a nyers terméket ezután háromszor 40–60 °C forráspont-tartományú petroléterből átkristályosítjuk, 4,7 g 65–70 °C olvadáspontú, 4,3 g 69–72 °C olvadáspontú, illetve 4,0 g 70–72 °C olvadáspontú terméket kapva. Ezek a termékek a 360 MHz-en végzett NMR-analízis szerint az előállítani kívánt izomer-pár 1:1 arányú keverékére nézve 95 %-os, 98 %-os, illetve 99,5 %-nál nagyobb tisztaságúak.

6. példa

A 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter 1RcisZ- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegyének előállítására, oldószerként izopropanolt használva

A 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter cisz-izomerjei racém keverékéből 12,9 g-ot feloldunk 20 °C-on 52 ml izopropanolban, majd a kapott oldathoz keverés közben 2,0 ml 0,880 g/cm³ fajsúlyú vizes ammónium-hidroxid-oldatot adunk. 20 °C-on 21 órán át tartó keverést követően a

reakcióelegyet lehűtjük, majd 0–5 °C-on további 4 órán át keverjük. Ezután a kiülepedett csapadékot kiszűrjük, 5 °C-on 5 ml izopropanollal és 15 ml 60–80 °C forráspont-tartományú petroléterrel mossuk, 5,1 g mennyiségben 77–81 °C olvadáspontú szintelen kristályos terméket kapva. E termék a nagynyomású folyadékkromatográfiás elemzés szerint a kiindulási anyag 1RcisZ- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegyből 90 %-ot tartalmaz. A szűrlet hasonló elemzése azt mutatja, hogy benne az 1SciszS- és 1SciszR-izomerek koncentrációjának aránya az 1RcisZS- és 1SciszR-izomerek koncentrációjára nézve mintegy 3:2.

Az előző bekezdésben ismertetett műveleteknél kapott szűrletet és mosófolyadékokat egyesítjük, majd bepároljuk és a kapott anyagot feloldjuk 30 ml izopropanolban. Az így kapott oldathoz ezután 2,0 ml 0,880 g/cm³ fajsúlyú vizes ammónium-hidroxid-oldatot adunk keverés közben, majd az előző bekezdésben ismertetett műveleteket megismételjük. Így további 2,1 g mennyiségben 74–79 °C olvadáspontú szintelen kristályokat kapunk, amelyek a nagynyomású folyadékkromatográfiás elemzés szerint a kiindulási anyag 1RcisZS- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegyére nézve 85 %-os tisztaságúak. A szűrlet hasonló elemzése azt mutatja, hogy benne az 1SciszS- és 1RcisZR-izomerek koncentrációjának aránya az 1RcisZS- és 1SciszR-izomerek koncentrációjára nézve mintegy 4:1.

7. példa

A 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter 1RcisZ- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegyének előállítására, oldószerként 40–60 °C forráspont-tartományú petrolétert használva

A 3-(2,2-diklór-vinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsav- α -ciano-3-fenoxi-benzil-észter cisz-izomerjeinek racém elegyből 10 g-ot 75 ml 40–60 °C forráspont-tartományú petroléterrel és 1 ml 0,5 mólos nátrium-karbonát-oldattal keverünk víz és metanol 1:1 térfogatarányú, 10 vegyes% tetrabutil-ammónium-bromidot tartalmazó elegyében 5 napon át szobahőmérsékleten (20 °C). Az ezután végrehajtott szűréssel 5,6 g mennyiségben 80–82 °C olvadáspontú szintelen kristályok különíthetők el, amelyek nagynyomású folyadékkromatográfiás elemzés szerint a kiindulási anyag 1RcisZS- és 1SciszR-izomerjei 1:1 arányú elegyére nézve 96 %-os tisztaságúak. A szűrlet hasonló elemzése azt mutatja, hogy az 1SciszS- és 1RcisZR-izomerek koncentrációjának aránya az 1RcisZS- és 1SciszR-izomerek koncentrációjára vonatkoztatva 3,4:1.

A következőkben készítményelőállítási példákat ismertetünk.

8–10. példák – Emulgeálható koncentrátumok

Komponens	8. példa (g/l)	9. példa (g/l)	10. példa (g/l)
1. példa szerinti vegyület	50	200	200
Tensiofix B7438	10	20	—
Tensiofix B7453	70	40	—
Sorpol 3005X	—	—	100
Triton X-100	—	—	125
ciklohexanon	30	50	—
xilol-elegy	1 literhez	1 literhez	1 literhez
	szükséges mennyiség		

A fent említett komponensekből az emulgeálható koncentrátumokat szokásos módon állítjuk elő. A Tensiofix B7438 és Tensiofix B7453 márkanevű, anionos és nemionos emulgeálószerkelegéből álló termékeket a Tensia S.A. liege-i belga cég hozza forgalomba. A Sorpol 3005X a Toho Chemical Company tokiói japán cég gyártmánya. A Triton X-100 átlagosan 9 vagy 10 etilén-oxid egységet tartalmazó oktil-fenol-etoxilát, amelyet a Rohm and Haas Company philadelphia-i amerikai cég forgalmaz.

11-13. példák – Nedvesíthető porkészítmények

Komponens	11. példa (g/kg)	12. példa (g/kg)	13. példa (g/kg)
1. példa szerinti vegyület	10	50	750
Tamol 731	30	30	30
nátrium-dioktil-szulfoszukcinát	—	30	30
nátrium-lauril-szulfát	20	—	—
kolloid szilícium-dioxid	—	—	150
kaolinit	1 kg-hoz szükséges mennyiség	1 kg-hoz szükséges mennyiség	1 kg-hoz szükséges mennyiség

A nedvesíthető porkészítmények a fenti komponensekből szokásos módon állíthatók elő. A Tamol 731 márkanevű anyag a Rohm and Haas philadelphia-i amerikai cég által szállított nátrium-poliakrilát.

14-15. példák – Vizes alapú szuszpenziók

Komponens	14. példa (g/kg)	15. példa (g/kg)
1. példa szerinti vegyület	234	442
Tamol 731	35	35
poliszacharid gyanta	4	2
glikol	90	90
konzerválószer	2,5	2,5
habzásgátló	1,0	1,0
víz	1 kg-hoz szükséges mennyiség (250 g/liter hatóanyagot tartalmaz)	1 kg-hoz szükséges mennyiség (250 g/liter hatóanyagot tartalmaz)

Vizes alapú szuszpenziók a komponensekből szokásos módon állíthatók elő.

16-17. példák – Szemcsés készítmények

Komponens	16. példa (g/kg)	17. példa (g/kg)
1. példa szerinti vegyület	2	50
hexilén-glikol	98	75
vörös festék	0,13	0,2
Agsorb 24/48 GW szemcsemag	1 kg-hoz szükséges mennyiség	1 kg-hoz szükséges mennyiség

Az Oil-Dri Corporation chicago-i amerikai cég által Agsorb 24/48 GW márkaneven forgalomba hozott, szorpciós szemcsemagot felhasználása előtt méret szerint osztályozzuk szitálással úgy, hogy a 0,29–0,70 mm-es szemcsefrakciót elkülönítjük. A hatóanyagot és a vörös festéket feloldjuk a hexilén-glikolban, majd a kapott oldatot rápermetezzük a szorpciós szemcsemagokra.

18. példa – Szemcsés készítmény

Komponens	Mennyiség (g/kg)
1. példa szerinti vegyület	5
hexilén-glikol	45
metilénkék	1
lignoszulfonát kötőanyag	50
kaolin	1 kg-hoz szükséges mennyiség

A példa szerinti készítményt a fenti komponensekből a szakemberek számára jól ismert nedves agglomerizációs módszerrel állítjuk elő.

19. példa – ULV-készítmény

Komponens	Mennyiség (g/l)
1. példa szerinti vegyület	7,5
ciklohexanon	150
finomított orsóolaj	1 literhez szükséges mennyiség

Az ULV-készítményt a fenti komponensekből a szokásos módon állítjuk elő. Finomított orsóolajként a Royal Dutch Shell angol-holland konszern vállalatai által „MVIN 40” márkanev alatt forgalmazott nafténolajokat használhatjuk előnyösen.

20. példa – Porozószer

Komponens	Mennyiség (g/kg)
1. példa szerinti vegyület	5
kolloid szilícium-dioxid	1,5
kaolin	3,5
talkum	1 kg-hoz szükséges mennyiség

A hatóanyagot, a kolloid szilícium-dioxidot és a kaolint összekeverjük, majd először kalapácsos malomban és azután szelelőmalomban őröljük, olyan porkoncentrátumot kapva, amelyet talkum adagolásával hígíthatunk a kívánt koncentrációra.

A következőkben a találmány szerinti izomerelegyek inszekticid és akaricid hatásának vizsgálatával kapcsolatos kísérleteket ismertetjük. A kísérleti rovarok és atkák a következők:

60	Rovarok:	Spodoptera littoralis (S.l.)
		Aedes aegypti (A.a.)
		Musca domestica (M.d.)
		Aphis fabae (A.f.)
	Atkák:	Tetranychus urticae (T.u.)
65	(i) Spodoptera littoralis (S.l.)	

Vizes kísérleti készítményeket állítunk elő 0,2 súly% kísérleti vegyületből, 0,05 súly%, a korábbiakban már definiált Triton X-100 márkanevű nedvesítőszorból, 10 súly% acetontól és vízből. A készítmények hígításával különböző koncentrációjú kezelő oldatokat állítunk elő. Kísérleteket végzünk lombozaton, mesterséges táppal és petéken.

(a) Lombozatkísérlet

Több növényekről levélpárokat távolítunk el, majd Petri-csészékben szűrőpapírokra helyezük. A leveleket alsó felületükön a kísérleti oldattal bepermetezzük, 0,5–1 órán át száradni hagyjuk és mindegyik levélpárt tíz-tíz *Spodoptera littoralis* lárvával fertőzzük meg. 24 óra elteltével az elpusztult és a végét járó lárvák százalékos arányát megállapítjuk.

(b) Mesterséges táppal végzett kísérlet

Mesterséges tápkveréket állítunk elő úgy, hogy megelégítés közben feloldunk 540 ml vízben 9,6 g agar-agart (az Oxoid amerikai cég „Oxoid No. 1” márkanevű anyagát), majd a kapott oldatot összekeverjük 150 g finomra őrölt zöldbabmag, 24 g szárított sörélesztő, 2,4 g aszkorbinsav, 0,75 g szorbinsav, 1,5 g 4-hidroxibenzoészav-metilészter és 2,6 ml 10 %-os vizes formalin-oldat 340 ml vízzel készült elegyével és végül az így kapott keverékhez 8 ml lenmag-olajat és 7 ml 1 %-os vizes vitamínkeverékkezt (amely 5 rész nikotinsavat, 5 rész kalcium-pantoténatot, 2,5 rész riboflavint, 1,25 rész aneurin-hidrokloridot, 1,25 rész folsavat, 0,1 rész D-biotint és 0,01 rész cianokobalamint tartalmaz) adagolunk. Az így kapott mesterséges tápelegyet még melegen Petri-csészékbe töltjük úgy, hogy azok fenekén egyenletes, vékony réteget képezzünk. Ezután a csészéket állni hagyjuk, hogy a réteg lehüljön és megszilárduljon, majd a tápelegy-réteg felületére a kísérleti oldatot permetezzük és megszáradni hagyjuk. Mindegyik csészét megfertőzzük 10–10 *Spodoptera littoralis* lárvával. 24 óra, majd 7 nap elteltével az elpusztult és a végét járó lárvák százalékos arányát megállapítjuk.

(c) Ovicid (petéken végzett) kísérlet

Peterkáshoz használatos ketrecekben szűrőpapírból készített hengereken kifejlett nőtény *Spodoptera littoralis* egyedeket petét rakni hagyunk. Ezután a szűrőpapír-hengerekből olyan kis méretű darabokat vágunk ki, amelyek kellő mennyiségű frissen rakott petét hordoznak, majd mindegyik darabot közvetlenül bepermetezzük és szárítást követően a sérült petéket megjelöljük, de nem távolítjuk el. A szűrőpapír-darabokat ezt követően vízzel megnedvesítjük, hogy megelőzzük a peték kiszáradását. Amikor egy kontrollcsoportban a peték több mint 90 %-a kikelt (rendszerint a permetezés utáni 6. napon), akkor a kísérleti petecsoportok százalékos mortalitását kiszámítjuk a ki nem kelt peték számából és a peték eredeti számából.

(ii) *Aedes aegypti* (A.e.)

A vizsgálandó vegyületeket feloldjuk acetontban, majd mindegyik oldattal kétszeres hígítások sorozatát készítjük el, a hígításhoz is acetont használva. Mikropipettával 100 mikroliteres mintákat veszünk, majd pohárkákban 100–100 ml vízhez adjuk hozzá, így biztosítva a kívánt, p.p.m.-ben kifejezett koncentrációjú kezelő oldatokat. Ezek közül a legfőbb 3 p.p.m. koncentrációjú. Ezeket az oldatokat azután 10 percen át állni hagyjuk, hogy az acetont elpárologjon. Ezt követően mindegyik pohárkába 10–10 korai negyedik lárvállapotú *Aedes aegypti* lárvát helyezünk. A pohárkákat átlátszó Petri-csészéket helyezünk, hogy meggátoljuk a kibújó kifej-

lett moszkító megcsökését. 24 óra elteltével a lárvák mortalitását kiértékeljük, majd a kísérleti oldatokhoz kis mennyiségben a Short and Gannidge cég által „Short and Gannidge No. 1” márkanev alatt forgalmazott, vitaminnal dúsított takarmány-pelletet adagolunk. 7 nappal később újból kiértékeljük a mortalitást.

(iii) *Musca domestica* (M.d.)

Szűrőpapírral kibélelt Petri-csészékbe 10–10 két vagy három napos, tejjel táplált és szén-dioxiddal elkábított kifejlett nőtény házilegyet helyezünk, majd a Petri-csészéket az (i) részben ismertetett összetételű kísérleti oldatokhoz hasonló összetételű vizes kísérleti oldatokkal permetezzük be olyan permetezőberendezést használva, amely a logaritmikus hígítás elvén dolgozik. A legyeket ezután a Petri-csészékben tartva híg tejes oldattal tápláljuk úgy, hogy az utóbbit a csészék oldalán becsurgatva a szűrőpapír által felszívni hagyjuk. A mortalitást 24 óra elteltével értékeljük.

(iv) *Aphis fabae* (A.f.)

A kísérleteket kifejlett fekete bablevéltetveken (*Aphis fabae*) hajtjuk végre a fenti (i) (a) résznél ismertetett lombozatkísérlethez hasonló módon, azzal a különbséggel, hogy a több levélpárait Petri-csészékben mindkét oldalukon megszámlálhatatlan mennyiségű tetűvel permetezzük be úgy, hogy gézzel borított tartályokból kinyitásuk után a kezelő permettel a tetveket a levelekre juttatjuk. Ezután a Petri-csészékre fedelet helyezünk, majd 24 órával később a mortalitást kiértékeljük.

(v) *Tetranychus urticae* (T.u.)

(a) Kísérlet kifejlett atkákkal

Zöldbab leveleiből korongokat vágunk ki, majd olyan szűrőpapírra helyezük ezeket, amelyet nedvesen tartunk vízbe merülő, gyapotból és gyapjúból készült lámpabéllel. Mindegyik korongot 10–10 kifejlett üvegházi vörös takácsatkával (*Tetranychus urticae* Koch) fertőzzük meg, majd a korongokat a kísérleti vegyület 20 térfogat% acetont és 80 térfogat% víz elegyével készült, nedvesítőszerként a korábban definiált Triton X-100 anyagból 0,05 %-ot tartalmazó oldatával vagy szuszpenziójával permetezzük be. 24 óra elteltével az elpusztult és a végét járó atkák százalékos arányát megállapítjuk.

(b) Ovicid kísérlet

Zöldbab leveleiből korongokat vágunk ki, majd olyan szűrőpapírra helyezük ezeket, amelyet nedvesen tartunk vízbe merülő, gyapotból és gyapjúból készült lámpabéllel. Mindegyik korongot 10–10 kifejlett üvegházi vörös takácsatkával (*Tetranychus urticae* Koch) fertőzzük meg. 24 óra elteltével az atkákat eltávolítjuk és a lerakott peték számát megállapítjuk (korongonként átlag 70 pete). A korongokat ezután a kísérleti vegyület 20 térfogat% acetont és 80 térfogat% víz elegyével készült, nedvesítőszerként 0,05 % Triton X-100 anyagot tartalmazó oldatával vagy szuszpenziójával permetezzük be. 7 nap elteltével a kikelt lárvák és a ki nem kelt peték számát megállapítjuk, majd a százalékos mortalitást kiszámítjuk.

Az eredményeket az I. táblázatban adjuk meg. A kísérleti egyedeket a korábban használt kezdőbetűikkel jelöljük és a kísérleti vegyületek aktivitását toxicitási indexük (T.I.) formájában adjuk meg. A toxicitási indexet a következő egyenlet alapján számítjuk ki:

$$\text{toxicitási index (T.I.)} = \frac{\text{etil-parathion (standard) LC}_{50}\text{-értéke}}{\text{kísérleti vegyület LC}_{50}\text{-értéke}}$$

I. táblázat

Kísérleti vegyület	S.I. lombozat	S.I. táp		S.I. ovicid	Toxicitási index A.a.		M.d.	A.f.	T.u. kifejlett	T.u. ovicid
		1 nap	7 nap		1 nap	7 nap				
1. példa szerinti vegyület $R^1 = R^2 = \text{chloro}$	2800	8900	11000	260	1100	2400	2500	2300	31	7
Cypermethrin ^{1/} (8 izomer)	870	3900	3900	57	950	1200	520	380	16	19
(1RS)-cisz-3-(2,2- diklór-vinil)-2,2- dimetil-ciklopropán- karbonsav-(R,S)- α - ciano-3-fenoxi-benzil- észter (4 izomer)	1600	7500	11300	126	1400	1850	1200	900	33	5

1) az 1. példa szerinti vegyületnek megfelelő racém elegy

Szabadalmi igénypontok

1. Inszekticid és akaricid készítmények, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,0003–75 súly% mennyiségben olyan ciklopropánkarbonsav-észterek 1RciszS- és 1SciszR-izomerjeinek 1:1 arányú, összesen legfeljebb 10 súly% 1SciszS- és 1RciszR-izomert tartalmazó elegyét tartalmazzák, amelyeknek (I) általános képletében R^1 és R^2 egymástól függetlenül klór- vagy brómatomot vagy metilcsoportot jelentenek, összesen 25–99,9997 súly% szilárd vagy folyékony, szerves vagy szervetlen eredetű hordozóanyaggal, előnyösen anyagokkal, szerves oldószerekkel vagy vizes és adott esetben felületaktív anyaggal, előnyösen emulgeálószerrel vagy diszpergálószerrel együtt.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan ciklopropánkarbonsav-észter 1RciszS- és 1SciszR-izomerjének 1:1 arányú elegyét tartalmazza; az izomerek (I) általános képletében R^1 és R^2 jelentése halogénatom.

3. Eljárás az 1. igénypont szerinti készítmények hatóanyagát képező (I) általános képletű ciklopropánkarbonsav-észter 1RciszS- és 1SciszR-izomerje 1:1 arányú elegyének az előállítására – a képletben R^1 és R^2 egymástól függetlenül klór- vagy brómatomot vagy metilcsoport-

25

tot jelentenek –, *azzal jellemezve*, hogy (I) általános képletű vegyületek – a képletben R^1 és R^2 jelentése a tárgyi körben megadott – 1RciszS-, 1SciszR-, 1RciszR- és 1SciszS-izomerjéből álló elegyét oldószerként legfeljebb 8 szénatomot tartalmazó alkánnal vagy 1–4 szénatomot tartalmazó alkanollal szobahőmérsékleten vagy ennél alacsonyabb hőmérsékleten kezeljük, majd az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek 1:1 arányú, összesen legfeljebb 10 súly% 1SciszS- és 1RciszR-izomert tartalmazó elegyét kristályos csapadék formájában az 1SciszS- és 1RciszR-izomerek oldatától elkülönítjük, és az utóbbit adott esetben bázissal további kezelésnek vetjük alá.

35

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az 1SciszS- és 1RciszR-izomerekben dús oldatot bázisként ammóniával, primer, szekunder vagy tercier aminnal vagy alkálifém-karbonáttal kezeljük, adott esetben fázis-transzfer katalizátor jelenlétében, majd a bázissal végzett kezelés alatt vagy azt követően az oldattól az 1RciszS- és 1SciszR-izomerek kiváló, 1:1 arányú, összesen legfeljebb 10 súly% 1SciszS- és 1RciszR-izomert tartalmazó elegyét elválasztjuk.

45

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az izomerek oldatát a bázissal 1–4 szénatomot tartalmazó alkanol jelenlétében kezeljük.

50

1 db ábra

185 176

NSZO₃: A 01 N 53/00;
C 07 C 61/04

