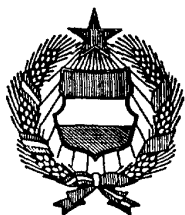


(19) HU

MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁL MÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 187 444

A bejelentés napja: (22) 82. 02. 05.

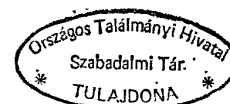
(21) 361/82

A bejelentés elsőbbsége: (33) (32) (31)  
DE: 81. 02. 07. (P 31 04 311.9)

A közzététel napja: (41) (42) 1983. 12. 28.

Megjelent: (45) 1988. IX. 30.

Nemzetközi  
osztályjelzet:  
(51) NSZO,  
A 01 N 43/90;  
A 01 N 43/50;  
A 01 N 43/653;  
A 01 N 43/24;  
C 07 D 405/06



Feltaláló(k): (72)

KRAMER Wolfgang, ELBE Hans-Ludwig, REISER Wolf, vegyészek, Wuppertal, BÜCHEL Karl Heinz, vegyész, Burscheid, KRAATZ Udo, vegyész, Leverkusen, DE, és társaik, SCGULZE Andreas, vegyész, Bergisch-Gladbach, REGEL Erik, okl. mezőgazda Wuppertal, FROHBERGER Paul Ernst, biológus, Leverkusen, DE

Szabadalmas: (73)

BAYER AG., Leverkusen, DE

(54) 2-(AZOLIL-METIL)-1,3-DIOXOLÁN- ÉS -DIOXÁN-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ  
FUNGICIDKÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS A VEGYÜLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya fungicidkészítmény, amely hatóanyagként 0,1–95 súly% mennyiségben (I) általános képletű 2-(azolil-metil)-1,3-dioxolán- vagy -dioxánszármazékot – a képletben

Az jelentése imidazol-1-il- vagy 1,2,4-triazolilcsoport,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>4</sup> jelentése hidrogénatom, adott esetben 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R<sup>5</sup> jelentése hidrogénatom,

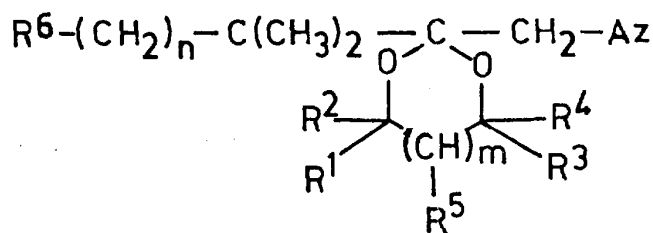
m jelentése 0 vagy 1,

R<sup>6</sup> jelentése hidrogénatom, vagy halogénatommal legfeljebb kétszeresen szubsztituált fenoxycsoport,

n jelentése 1, –

vagy annak a növény számára elfogadható savadéciós sóját tartalmazza szilárd hordozókkal, előnyösen természetes kőlisztekkel, mesterséges kőlisztekkel, tört vagy frakcionált kőzetekkel, szerves vagy szervetlen lisztekkel nyert szintetikus szemcsékkel, és/vagy folyékony oldószerekkel, előnyösen aromás szénhidrogénnel, ketonokkal, paraffinokkal, alkohollal, adott esetben felületaktív szerekkel, előnyösen nem-ionos és anionos emulgeálószerrel és/vagy habképzőszerrel, és/vagy diszpergálószerrel és/vagy egyéb adalékokkal összekeverve.

A találmány tárgya továbbá eljárás a (I) általános képletű vegyületek szélesebb körének előállítására.



A találmány tárgya új 2-(azolil-metil)-1,3-dioxolán- és -dioxán-származékokat tartalmazó fungicid-készítmények és eljárások a vegyületek előállítására.

Ismeretes, hogy az N-(halogén-alkil-tio)-imidek, mint pl. az N-(triklór-metil-tio)-tetrahydroftalimid jó fungicid tulajdonságokkal rendelkeznek (lásd pl. R. Wegler, *Chemie der Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel*, 2. kötet, 108. oldal (1970)). Ezenkívül ismeretes, hogy a (triazolil-etil)-benzil-éterek, mint pl. az [1-diklór-fenil]-2-(1,2,4-triazol-1-il)etil]-(2,6-diklór-benzil)- vagy -(3,4-diklór-benzil)-éter jó fungicid hatással rendelkezik (lásd a 2 547 953. számú NSZK-beli közrebocsátási iratot).

A fenti vegyületek hatása azonban bizonyos hatásterületeken különösen alacsony felhasználási mennyiségeknél és koncentrációknál nem mindig kielégítő.

Új (I) általános képletű 2-(azolil-metil)-1,3-dioxolán- és -dioxán-származékokat állítottunk elő, ahol a képletben

Az jelentése imidazol-1-il vagy 1,2,4-triazol-1-ilcsoport,

R<sup>1</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>2</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>3</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>4</sup> jelentése hidrogénatom, 1-6 szénatomos alkilcsoport, hidroxil-(1-4 szénatomos alkil)- vagy mezil-oxi-(1-4) szénatomos alkil)-csoport,

R<sup>1</sup> és R<sup>3</sup> továbbá tetrametilénhidat képezhetnek,

R<sup>5</sup> jelentése hidrogénatom,

m jelentése 0 vagy 1,

R<sup>6</sup> jelentése hidrogénatom, halogén-feniltiocsoport vagy halogénatommal legfeljebb kétszer, vagy 1-4 szénatomos alkil- vagy 3-6 szénatomos cikloalkilcsoporttal egyszerűen szubsztituált fenoxicsoport,

n jelentése 0 vagy 1.

Előállítottuk továbbá az (I) általános képletű vegyületeknek a növények számára elfogadható sav-addíciós sóit.

Az (I) általános képletű vegyületek adott esetben különböző sztereoizomerek formájában fordulnak elő, előnyösen azonban sztereoizomer elegyek formájában keletkeznek.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű 2-(azolil-metil)-1,3-dioxolán- és -dioxán-származékokat úgy állíthatjuk elő, hogy valamely (II) általános képletű szubsztituált 1,3-dioxolán- és -dioxán-származékokat – ahol

R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup>, m és n jelentése a fenti és

Y jelentése halogénatom, különösen klór- vagy bóratom, valamint —O—SO<sub>2</sub>—Z képletű csoport, ahol Z jelentése metil- vagy p-metil-fenilcsoport – valamely (III) általános képletű azol-alkálifém sóval, ahol

Az jelentése a fenti és

M jelentése alkálifématom – hígítószer jelenlétében reagáltatunk.

Az így keletkezett (I) általános képletű vegyületekre savat vagy fém sókat addicionálhatunk adott esetben. Néhány esetben előnyösnek mutatkozik, hogyha az (I) általános képletű vegyületeket sóik-kon keresztül kapjuk tiszta formában.

Az (I) általános képletű új 2-(azolil-metil)-1,3-

dioxolán- és -dioxán-származékok erős fungicid hatással rendelkeznek. Meglepő módon hatásuk jobb, mint a technika állásából ismert N-(triklór-metil-tio)-tetrahydroftalimid és [1-(2,4-diklór-fenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)-etil]-(2,6-diklór-benzil)- illetve -(3,4-diklór-benzil)-éter hatása, mely vegyületek hatás szerint hasonlóak. A találmány szerint előállított anyagok tehát a technikát gazdagítják.

Előnyösek azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyekben

R<sup>1</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>2</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>3</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>4</sup> jelentése hidrogénatom, 1-4 szénatomos egyenes vagy elágazó láncú alkilcsoport,

R<sup>5</sup> jelentése előnyösen hidrogénatom,

R<sup>6</sup> jelentése hidrogénatom vagy halogénatommal legfeljebb kétszer szubsztituált fenoxicsoport, n jelentése 1,

Az, X és m jelentése a fenti.

Ha például a 2-(bróm-metil)-2-[β-(4-klór-fenoxi)-α,α-dimetil]-etil-4-etil-1,3-dioxolán és imidazol-nátrium-sót használunk kiindulási anyagként, akkor a reakció lefolyását az 1. reakcióvázlat szemlélteti.

A kiindulási anyagként használt 2-(halogén-metil)-1,3-dioxolán- és dioxán-származékokat a (II) általános képlettel jellemezhetjük. Ebben a képletben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> és R<sup>6</sup> és m és n jelentése a fenti.

A (II) általános képletű szubsztituált 1,3-dioxolán- és dioxán-származékokat még nem írták le. Előállításuk úgy történhet, hogyha valamely (VI) általános képletű keto-származékot – a képletben Y, R<sup>6</sup> és n jelentése a fenti – (V) általános képletű diollal reagáltatjuk hígítószer és savkatalizátor jelenlétében.

A (VI) általános képletű keto-származékok részben ismertek – lásd a 2 635 663. számú NSZK-beli közrebocsátási iratot, részben pedig saját korábbi, még nyilvánosságra nem hozott bejelentéseink tárgyát képezik (P 30 21 551. és P 30 48 266. számú NSZK-beli szabadalmi bejelentések). Előállításuk például úgy történhet, hogy a megfelelő ketonokat inert szerves oldószer, például éter, klórozott vagy nem klórozott szénhidrogén jelenlétében szobahőmérsékleten klórral vagy brómmal reagáltatjuk vagy klórozószer feleslegével, például furfuril-kloriddal reagáltatjuk 20-60 °C-on.

A szintén kiindulási anyagként használt azokálisókat a (III) általános képlettel definiálhatjuk. Ebben a képletben Az előnyös jelentése a fenti. M előnyösen nátrium- vagy káliumatomot jelent.

A (III) általános képletű azol-alkálifém sók ismertek. Előállításuk imidazol, illetve 1,2,4-triazol nátrium- vagy kálium-metiláttal történő reagáltatásával vagy imidazol, illetve triazol ekvivalens mennyiségű megfelelő alkálifém-hidriddel történő reagáltatásával történhet.

Az (V) általános képletű diolok ismert vegyületek és ismert módon állíthatjuk elő.

Hígítószerként inert szerves oldószereket használhatunk. Ide tartoznak előnyösen az amidok, például dimetil-formamid vagy dimetil-acetamid, továbbá dimetil-szulfoxid vagy hexametil-foszforsavtriamid.

A reakció hőmérséklete tág határok között változhat, általában 20–150, előnyösen 60–150 °C-on dolgozunk.

A találmány szerinti eljárásnál 1 mól (II) általános képletű vegyületre előnyösen 1–2 mól (III) általános képletű azol-alkalifémsót használunk. Az (I) általános képletű vegyületeket ismert módon izoláljuk.

Az (I) általános képletű vegyületek fiziológiailag elfogadható savaddíciós sóinak előállításához előnyösen a következő savak jöhetnek szóba: halogén-hidrogénsavak, pl. sósav, hidrogén-bromid, különösen a sósav, továbbá a foszforsav, salétromsav, kénsav, 1 vagy 2 értékű karbonsavak és hidroxikarbonsavak, pl. ecetsav, maleinsav, borostyánkősav, borkősav, citromsav, szalicilsav, szorbinsav, tejsav, továbbá szulfonsavak, pl. p-toluolszulfonsav és 1,5-naftalindiszulfonsav. Az (I) általános képletű vegyületek savaddíciós sóit előállíthatjuk ismert sóképzési módszerrel, pl. egy (I) általános képletű vegyületet feloldunk egy megfelelő inert oldószerben és hozzáadjuk a savat, pl. a sósavat és ismert módon, pl. szűrővel izolálhatjuk adott esetben inert szerves oldószerben történő mosással tisztíthatjuk.

A sók anionjaiként olyanok jönnek szóba, amelyek előnyösen a következő savakból vezethetők le: hidrogén-halogenidek, pl. sósav, hidrogén-bromid, továbbá foszforsav, salétromsav és kénsav.

A találmány szerint előállított hatóanyagok, mint növényvédőszer, különösen sikerrel alkalmazhatók *Venturia*-típusú kórokozók ellen, mint pl. az almafa varasodását előidéző kórokozó a (*Fusicladium dendriticum*), rozsdafajták ellen, mint például a bab rozsdakórokozója ellen (*Uromyces phaseoli*) és a búza vörösrzsdája ellen (*Puccinia recondita*), továbbá gabonabetegségek ellen, mint például az igazi gabona, lisztharmat (*Erysiphe graminis*) kórokozója ellen és az árpa helmintosporiumos levélcsikossága ellen (*Helminthosporium gramineum*) ellen.

A találmány szerint előállított vegyületek jó in vitro hatást mutatnak különösen rizsnövények kórokozó ellen.

Ki kell emelni a részben szisztémikus hatását a hatóanyagoknak, melyek segítségével a növényeket megvédhetjük a gombafertőzések ellen, hogyha a hatóanyagot a talajra és a növény föld feletti részeire visszük fel.

Megfelelő felhasználási mennyiségekben a találmány szerint előállított anyagok növényi növekedést szabályozó tulajdonságokat is mutatnak.

A hatóanyagokat a szokásos módon alakíthatjuk készítményekké, így oldatokká, emulziókká, szuszpenzióvá, porrá, habbá, péppé, granulátummá, aeroszollá, hatóanyaggal impregnált természetes és szintetikus anyaggá, polimer anyagban lévő és vetőmag-védőmasszában lévő finom kapszulákká, továbbá éghető anyagokat tartalmazó készítményekké, például füstölő patronokká, füstölő dobozokká, füstölő spirállokká, valamint ULV hideg-és melegköd készítményekké.

Ezeket a készítményeket ismert módon állíthatjuk elő például oly módon, hogy a hatóanyagokat a vivőanyagokkal, tehát folyékony oldószerrel,

nyomás alatt cseppfolyósított gázokkal és/vagy szilárd hordozókkal összekeverjük és adott esetben felületaktív szereket, tehát emulgeálószerkeket és/vagy diszpergálószerkeket és/vagy habképzőszerkeket is alkalmazunk. Amennyiben hordozóanyagként vizet alkalmazunk, az elegyhez szerves segédoldószert is adhatunk. Folyékony oldószerként pl. aromás vegyületeket, például xilolt, toluolt vagy alkil-naftalinokat, klórozott alifás szénhidrogéneket vagy aromátokat, pl. klór-benzolokat, klór-etiléneket vagy metilén-kloridot, alifás szénhidrogéneket, például ciklohexánt vagy paraffinokat, például kőolajfrakciókat, alkoholokat, így butanolt vagy glikolt, valamint ezek étereit és észtereit, ketonokat, így acetont, metil-etil-ketont, metil-izobutil-ketont vagy ciklohexanont, erősen poláris oldószerkeket, így dimetil-formamidot, dimetil-szulfoxidot és vizet használhatunk fel. Cseppfolyósított gáz vivő- vagy hordozóanyagokon olyan folyadékok értendők, amelyek normál hőmérsékleten és nyomáson gáz-halmazállapotúak, így aeroszol hajtógázok, például halogén-szénhidrogének, így freon vagy szénhidrogének, például propán, nitrogén vagy széndioxid; szilárd hordozóanyagként a természetes kölisztek, így a kaolin, agyagföld, talkum, kréta, kvarc, attapulgit, montmorillonit vagy diatomaföld és mesterséges kölisztek, például nagydiszperzitású kovasav, alumínium-oxid és szilikátok jöhetnek szóba; szemcsékbe szilárd hordozóanyagként tört és frakcionált természetes kőzetek, például kalcit, márvány, horzsakő, szepiolit, dolomit alkalmazható, valamint előállíthatunk szintetikus szemcséket szervesetlen vagy szerves lisztekkel és szemcséket előállíthatunk szerves anyagból, például faliszttól, kókuszshéjból, kukoricacsutkákból és dohányszárból; emulgeálószerként és/vagy habképző anyagként nem-ionos és anionos emulgeátorokat, például poli(oxi-etilén)-zsírsav-észtert, poli(oxi-etilén)-zsíralkohol-étert, például alkil-aril-poliglikol-étert, alkil-szulfátokat, alkil-szulfonátokat, aril-szulfonátokat, például lignin-szulfid-szennylúgot és metil-cellulózt alkalmazhatunk.

A készítményekben előfordulhatnak kötőanyagok is, amelyek a tapadást segítik elő, például karboxi-metil-cellulóz, természetes és szintetikus poralakú, szemcsés vagy latex formájú polimerek, például gumiarábikum poli(vinil-alkohol), poli(vinil-acetát).

Festékek, például szerves pigmentek, például vas-oxid, titán-oxid, ferrocianid és szerves festékek, mint például alizarin, azol-fémftalo-cianin-színezékek és nyomelemek, mint például vas-, mangán-, bór-, réz-, kobalt-, molibdén-, és cinksók is felhasználhatók.

A készítmények általában 0,1–95 súly%, előnyösen 0,5–90 súly% hatóanyagot tartalmaznak.

A találmány szerint előállított hatóanyagokat más ismert hatóanyagokkal kombinálva is formálhatjuk, például fungicidekkel, inszekticiddel, akariciddel, nematociddal, herbiciddal, madáreledelt védő anyaggal, növekedést serkentő anyaggal, növényi tápanyaggal és a talaj szerkezetét javító szerrel keverhetjük össze. A hatóanyagokat vagy a formált alakjukban vagy a még továbbhígított felhasználási formájukban, mint felhasználásra kész oldatok-

ban, emulziókban, szuszpenziókban, porokban, pasztákban vagy granulátumokban alkalmazzuk. Az alkalmazás a szokásos formában történik: loscsolás, fecskendezés, permetezés, szórás, száraz csávázás, nedves csávázás, iszapos csávázás vagy inkuszválás.

Nagyobb tartományban változtathatjuk a hatóanyagkoncentrációt a felhasználási formánál, ha levélfungicidként történő felhasználásról van szó: 1–0,001 súly%, előnyösen 0,5–0,001 súly% közötti értékek.

Vetőmag-kezelésnél általában 0,001–50 g/vetőmag kg-ja, előnyösen 0,01–10 g a szükséges hatóanyag-mennyiség.

Talajkezelésnél a hatóanyagkoncentráció 0,00001–0,1 súly%, előnyösen 0,0001–0,02%.

#### *Előállítási példák*

##### *1. példa*

##### *(1) képletű vegyület*

25,8 g ( $3,8 \times 10^{-1}$  mól) imidazolt 600 ml dimetilformamidban oldunk. 20,5 g ( $3,8 \times 10^{-1}$  mól) nátrium-metilát, 60 ml metanollal képezett oldatát csepegtetjük hozzá és a metanolt ledesztilláljuk. 80 °C-on 74 g ( $1,9 \times 10^{-1}$  mól) 62% tiszta terméket tartalmazó nyers 2-(bróm-metil)-2-[ $\beta$ -(4-klór-fenoxi)- $\alpha,\alpha$ -dimetil]-etil-4-etil-1,3-dioxolánt csepegtetünk hozzá és további 6 óra hosszat melegítjük visszafolyató hűtő alatt. Lehűtés után az elegyet 2 liter vízzel elkeverjük. 500 ml toluóllal extraháljuk és az összeöntött toluolos fázisokat háromszor 250 ml vízzel extraháljuk. Az oldószert vízsugár vákuumban ledesztilláljuk. A maradékot 300 ml izopropil-éterben felvesszük és telített éteres sósavval elegyítjük. A keletkező csapadékot leszívjuk. 39,7 g (84%) 2-(imidazol-1-il)-metil-2-[ $\beta$ -(4-klór-fenoxi)- $\alpha,\alpha$ -dimetil]-etil-4-etil-1,3-dioxolán-hidrokloridot kapunk. Op.: 146–147 °C.

#### *A kiindulási anyag előállítása*

##### *(2) képletű vegyület*

91 g ( $3 \times 10^{-1}$  mól) 1-bróm-3,3-dimetil-4-(4-klór-fenoxi)-bután-2-ont 400 ml toluolban oldunk. 54 g ( $6 \times 10^{-1}$  mól) 1,2-butándiolt, valamint 5,2 g ( $3 \times 10^{-2}$  mól) p-toluolszulfonsavat adunk hozzá és a reakcióelegyet ezt követően 16 óra hosszat melegítjük vízelválasztón visszafolyató hűtő alatt. Lehűtés után a szerves fázist kétszer 250 ml telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk és az oldószert vízsugár vákuumban ledesztilláljuk. 120 g nyers 2-(bróm-metil)-2-[ $\beta$ -(4-klór-fenoxi)- $\alpha,\alpha$ -dimetil]-etil-4-etil-1,3-dioxolánt kapunk (a termék gázkromatográfiásan 62% tiszta terméket tartalmaz), amelyet közvetlenül reagáltatunk az 1. példa szerint.

##### *(3) képletű vegyület*

26 g (0,159 mól) 1-(4-klór-fenoxi)-2,2-dimetilbután-3-ont 300 ml kloroformban oldunk és 20 °C-on 25,5 g (0,159 mól) brómmal reagáltatjuk csep-

penként. A reakció elszintelenedés közben meggyégbe. Az adagolás befejezése után az elegyet 30 percig keverjük szobahőmérsékleten, majd az oldószert vákuumban ledesztilláljuk. 48,5 g (kvantitatív termelés) 1-bróm-4-[4-klór-fenoxi]-3,3-dimetilbután-2-ont kapunk, amely 0,19 mbar nyomáson 150–160 °C-on forr.

##### *(4) képletű vegyület*

29,7 g (0,55 mól) nátrium-metilátot 500 ml metanolban oldunk és keverés közben 70,4 g (0,55 mól) 4-klór-fenolt adunk hozzá. 10 perc keverés után az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláljuk és a maradékot 100 ml glikolban felvesszük. Az oldatot 135 g (0,5 mól) 2,2-dimetil-1-(tozil-oxi)-bután-3-on 200 ml glikollal készített oldatához adjuk. Az elegyet 48 órát 100–120 °C-on keverjük, lehűtjük és az elegyet 2000 ml vízbe öntjük. Kétszer 250 ml dietil-éterrel extraháljuk és az összeöntött szerves fázisokat háromszor 100 ml vízzel egyszer 100 ml 10%-os nátronlúggal, majd még egyszer 100 ml vízzel mossuk és nátrium-szulfát felett szárítjuk, majd desztilláljuk. 62,9 g (55,7%) 1-(4-klór-fenoxi)-2,2-dimetilbután-3-ont kapunk. Op.: 135–140 °C (0,55 mbar nyomáson).

##### *(5) képletű vegyület*

47,6 g (0,25 mól) 4-toluolszulfó-kloridot 100 ml kloroformban oldunk, majd hozzáadunk 35 g (0,3 mól) 2,2-dimetil-1-hidroxi-bután-3-ont és 0–5 °C-on 40 ml (0,5 mól) piridint csepegtetünk hozzá. Az elegyet 15 óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten, majd 200 g jégre és 70 ml koncentrált sósavba öntjük, a szerves fázist elválasztjuk és háromszor 200 ml vízzel mossuk. Nátrium-szulfát felett szárítjuk, bepároljuk. A maradékot 100 ml petroléterben felvesszük, eközben a termék kikristályosodik. 46 g (71%) 2,2-dimetil-1-(tozil-oxi)-bután-3-ont kapunk szintelen kristályok formájában. Op.: 49–52 °C.

##### *(6) képletű vegyület*

172 g (2 mól) metil-izopropil-eton 1000 ml metanollal készített oldatához 66 g (2,2 mól) paraformaldehidet és 1 g kálium-hidroxidot csepegtetünk 10 ml metanolban. Az elegyet visszafolyató hűtő alatt 15 órát melegítjük, majd a metanolt 82 °C-os belső hőmérsékletű oszlopon ledesztilláljuk. A maradékot vízsugár vákuumban desztilláljuk. 152,7 g (68%) 2,2-dimetil-1-hidroxi-bután-3-ont kapunk, amely 80–82 °C-on forr 16 mbar nyomáson.

##### *2. példa*

##### *(7) képletű vegyület*

21,4 g ( $3,1 \times 10^{-1}$  mól) 1,2,4-triazol 600 ml dimetilformamiddal készített oldatához 16,8 g ( $3,1 \times 10^{-1}$  mól) nátrium-metilát 60 ml metanollal

készített oldatát csepegtetjük és a metanolt ledesztilláljuk. 80 °C-on 60 g ( $1,56 \times 10^{-1}$  mól) 62% tiszta terméket tartalmazó 2-(bróm-metil)-2- $\beta$ -(4-klór-fenoxi)- $\alpha, \alpha$ -dimetil]-etil-4-etil-1,3-dioxolánt csepegtetünk és a reakcióelegyet 15 óra hosszat melegítjük visszafolyató hűtő alatt. A lehűtött dimetil-formamid oldatot 2 liter vízzel lekeverjük és kétszer 250 ml toluollal extraháljuk. A toluolos fázist háromszor 250 ml vízzel mossuk, nátrium-szulfát felett szárítjuk és az oldószert vízszög vákuumban ledesztilláljuk. 20 g nyers terméket kapunk, amelyet 200 ml dietil-éterben felvesszünk. 20 ml telített éteres sósav oldattal elegyítjük az elegyet, az oldószert ledesztilláljuk és a maradékot ismét felvesszük 200 ml éterben. Olajat kapunk, amelyből az éteres fázist ledekantáljuk. Kovasavgéll oszlopon történő kromatográfiás után (250 g kovasavgéll 60) kloroform-metanolban 7,8 g (17,4%) 2-(1,2,4-triazol-1-il)-metil-2- $\beta$ -(4-klór-fenoxi)- $\alpha, \alpha$ -dimetil]-etil-4-etil-1,3-dioxolán-hidrokloridot kapunk. Op.: 109 °C.

A megfelelő módon a megadott eljárásokkal az alábbi (I) általános képletű vegyületeket állítjuk elő:

Példa-szám	(VII) ált. képletű csoport-képlet-szám	R <sup>o</sup> jelentése v. képlet-száma	n	A képlet száma	Op. (°C)
3	(8)	H	1	(11)	220 (× HCl)
4	(9)	H	1	(11)	132 (× HCl)
5	(10)	H	1	(11)	190-92 (× HCl)
6	(10)	(14)	1	(11)	145 (× HCl)
7	(8)	(15)	1	(11)	156 (× HCl)
8	(10)	(15)	1	(11)	144 (× HCl)
9	(8)	(16)	1	(11)	142 (× HCl)
10	(12)	(15)	1	(11)	142 (× HCl)
11	(8)	(17)	1	(11)	174 (× HCl)
12	(13)	(14)	1	(18)	169 (× HCl)
13	(10)	(14)	1	(18)	sűrű olaj
14	(19)	(14)	1	(18)	127 (× HCl)
15	(20)	(14)	1	(18)	148 (× HCl)
16	(19)	(15)	1	(18)	166 (× HCl)
17	(8)	(15)	1	(18)	158 (× HCl)
18	(10)	(15)	1	(18)	154 (× HCl)
19	(8)	(16)	1	(18)	169 (× HCl)
20	(12)	(15)	1	(18)	135 (× HCl)
21	(8)	(17)	1	(18)	176 (× HCl)
22	(10)	H	1	(18)	173 (× HCl)
23	(20)	H	1	(18)	168 (× HCl)
24	(12)	H	1	(18)	222 (× HCl)

Példa-szám	(VII) ált. képletű csoport-képlet-szám	R <sup>o</sup> jelentése v. képlet-száma	n	A képlet száma	Op. (°C)	
5	25	(21)	(14)	1	(18)	nyúlós olaj
	26	(21)	(14)	1	(18)	162 (× HCl)
10	27	(8)	(22)	1	(18)	92
	28	(8)	(23)	1	(18)	nyúlós olaj
	29	(8)	(23)	1	(11)	nyúlós olaj
	30	(19)	(22)	1	(11)	nyúlós olaj
	31	(19)	(23)	1	(18)	nyúlós olaj
	32	(19)	(15)	1	(11)	152 (× HCl)
15	33	(8)	(25)	1	(18)	170 (× HCl)
	34	(24)	(14)	1	(11)	kristálykása
	35	(8)	(25)	1	(11)	167 (× HCl)
20	36	(8)	(27)	1	(11)	129 (× HCl)
	37	(8)	(27)	1	(18)	184 (× HCl)
	38	(13)	(14)	1	(11)	180-82 (× HCl)
	39	(13)	(14)	1	(11)	179-82 (× HCl)
25	40	(13)	(14)	1	(11)	kristálykása
	41	(13)	(28)	1	(11)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5142
	42	(8)	(28)	1	(11)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5264
	43	(13)	(29)	1	(11)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5305
	44	(8)	(30)	1	(11)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,5283
30	45	(8)	(30)	1	(11)	137 (× 1/2 NDS)*

NDS\* = 1,5-naftalindiszulfonsav

#### Felhasználási példák

Az alábbi példákban az

A) (31) képletű

B) (32) képletű

C) (33) képletű

vegyületeket használjuk összehasonlító anyagként.

#### A példa

Erysiphe-teszt (árpa) védőhatás

Oldószér: 100 súlyrész dimetil-formamid

Emulgeálószer: 0,25 súlyrész alkil-aril-poliglikol-éter

A hatóanyag-készítmény előállítására céljából 1 súlyrész hatóanyagot az adott mennyiségű oldószérrel és emulgeálószerrel elkeverjük és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

A védőhatás vizsgálatához a növényalántákat harmatosra permetezzük a készítménnyel. A permet megszáradása után a növényeket beszórjuk

55 Erysiphe graminis f. sp. hordei spórákkal.

A növényeket 20 °C körüli hőmérsékleten 80%-os relatív nedvességtartalomnál melegebb tartjuk, hogy elősegítsük a lisztharmat fejlődését.

60 7 nappal a beoltás után kiértékeljük az eredményeket.

Az alábbi példák termékei mutatnak lényegesen jobb hatást, mint a technika állásából ismert hatóanyagok: 1, 2, 6, 7 és 8.

65

## A táblázat

## Fusicladium-teszt (alma) védőhatás

Hatóanyag Példaszám	Képletszám	Fertőzöttségi % 0,001% hatóanyagkoncentrációnál
ismert (A)	(31)	14
(1) × HCl	(1)	2
(2) × HCl	(7)	0
(6) × HCl	0	0
(7) × HCl	7	7
(8) × HCl	-	2

## B példa

## Uromyces-teszt (bab) védőhatás

Oldószer: 4,7 súlyrész acetone

Emulgeátor: 0,3 súlyrész alkil-aril-poliglikol-éter

Víz: 95 súlyrész

A permetlében kívánt hatóanyag-koncentrációhoz szükséges hatóanyag-mennyiséget elkeverjük az adott mennyiségű oldószerrel és a koncentrátumot a fent megadott adalékokat tartalmazó megfelelő mennyiségű vízzel hígítjuk.

A permetlével bepermetezzük a kétleveles stádiumban lévő babpalántákat, amíg csuromvizesek nem lesznek. A növényeket megszáradásig 24 óra hosszat 20–22 °C-on 70%-os relatív nedvességtartalom mellett melegházban tartjuk. Ezt követően beoltjuk a növényeket a babrozsdá kórokozójának (Uromyces phaseoli) vizes uredospóra-szuszenziójával és 24 óra hosszat sötét nedves kamrában inkubáljuk 20–22 °C-on 100%-os relatív nedvességtartalom mellett.

A növényeket ezután intenzív megvilágítás közben 9 napig 20–22 °C-on 70–80%-os relatív nedvességtartalom mellett tartjuk melegházban.

A beoltás után 10 nappal meghatározzuk a növények fertőzöttségét. A kapott értékeket %-os fertőzöttségben fejezzük ki. 0% azt jelenti, hogy egyáltalán nincs fertőzés, 100% azt jelenti, hogy a növények teljesen meg vannak fertőzve.

A technika állásából ismert B és C vegyületek hatásához képest a teszt során például az 1., 2., 13., 25., 26., 16., 6., 7., 17., 18. és 8. előállítási példák termékei mutatnak jobb hatást.

## B táblázat

## Uromyces-teszt/védőhatás

Hatóanyag példaszám	Képletszám	Fertőzöttségi % 0,01% hatóanyagkoncentrációnál
Ismert (B)	(32)	50
ismert (C)	(33)	25
(1) × HCl	(1)	10
(2) × HCl	(7)	6
(13)	-	0
(25)	-	0
(26) × HCl	-	0
(16) × HCl	-	12
(6) × HCl	-	0

## B táblázat

Hatóanyag példaszám	Képletszám	Fertőzöttségi % 0,01% hatóanyagkoncentrációnál
(7) × HCl	-	12
(17) × HCl	-	4
(18) × HCl	-	0
(8) × HCl	-	10

## C példa

## Puccinia-teszt (búza)/védőhatás

Oldószer: 100 súlyrész dimetil-formamid

Emulgeátor: 0,25 súlyrész alkil-aril-poliglikol-éter

20 A hatóanyag-készítmény előállításához 1 súlyrész hatóanyagot adott mennyiségű oldószerrel és emulgeátorral elkeverünk és a koncentrátumot vízzel a kívánt koncentrációra hígítjuk.

25 A védőhatás megvizsgálásához a palántákat Puccinia recondita spóra-szuszenzióval oltjuk be 0,1%-os vizes agaroldatban. Megszáradás után a növényeket harmatnedvesre permetezzük a készítménnyel. A növényeket 24 óra hosszat 20 °C-on és 100%-os relatív nedvességtartalom mellett inkubációs kabinban tartjuk.

30 A növényeket melegházban 20 °C körüli hőmérsékleten és 80% körüli relatív nedvességtartalom mellett tároljuk, hogy ezzel elősegítsük a rozsdapusztulák fejlődését. 10 nappal a beoltás után kiértékeljük az eredményeket.

35 A technika állásából ismert anyagok hatását például a 13., 6., 7., 17., 18., 8. és 19. előállítási példák termékei mülják felül.

## C táblázat

## Puccinia-teszt (búza) protektív

Hatóanyag példaszám	Képletszám	Hatóanyag- koncentráció a permetlében súly %	Fertőzöttségi % a kezeletlen kontrollhoz viszonyítva
ismert (B)	(37)	0,025	82,5
(13)	-	0,025	12,5
(6) × HCl	-	0,025	3,8
(7) × HCl	-	0,025	3,8
(17) × HCl	-	0,025	10,0
(18) × HCl	-	0,025	0,0
(8) × HCl	-	0,025	10,0
(19) × HCl	-	0,025	50,0

## D példa

## Árpalisztharmat-teszt (Erysiphe graminis var. hordei)

60 Szisztémikus hatás (gombás gabonahajtás-betegség)

65 A hatóanyagot porformájú vetőmag kezelésére alkalmas szerként alkalmazzuk. A hatóanyagot azonos súlyrész talkum és kovaföld elegyével a kívánt koncentrációjú hatóanyagot tartalmazó finomra porított eleggyé keverjük.

A vetőmag-kezeléshez az árpavetőmagot az elkevert hatóanyaggal együtt berázzuk egy zárt üvegbe. A 3 × 12 vetőmagot 2 cm mélyre virágcserepekbe szórjuk és a cserépben a talaj egy térfogat Fruhstorf-i egységföld (tőzeg, agyag és trágya keveréke) és egy térfogatrész kvarchomok elegyéből áll. A csírázás és a kikelés kedvező körülmények között következik be a melegházban. A vetés után hét nappal, amikor az árpapalánták az első levelüket bontják ki, a növényeket beszórjuk Erysiphe graminis var. hordei friss spóráival és 21–22 °C-on 80–90% relatív levegőnedvesség-tartalom mellett és 16 óras megvilágítás alatt növesztjük. 6 napon belül a leveleken kifejlődnek a tipikus lisztharmat-foltok.

A fertőzöttség fokát a kezeletlen kontroll fertőzöttségi fokának százalékos értékével fejezzük ki. 0% azt jelenti, hogy nincs fertőzöttség és 100% azt jelenti, hogy a fertőzöttség ugyanakkora, mint a kezeletlen kontroll esetében. A hatóanyag annál hatásosabb, minél csekélyebb a lisztharmat fertőzöttsége.

A technika állásából ismert B vegyületnél az 5. és 22. előállítási példák termékei hatásosabbak.

D táblázat  
Árpalisztharmat-teszt (Erysiphe graminis var. hordei) szisztemikus

Hatóanyag példaszám	Csávázószer hatóanyag koncentrációja súly%	Csávázószer felhasználási mennyisége g/kg vetőmag	Kezeletlen kontroll fertőzöttsége %
ismert (B) (32)	25	4	100
(5) × HCl	25	4	0,0
(22) × HCl	25	4	8,8

### E példa

Vetőmagcsávázószer-teszt (Árpa Helminthosporium gramineum okozta levélcikossága) (magban keletkező mikózis)

Egy célszerű szárak csávázószer előállításához a hatóanyagot elkeverjük azonos súlyrész talkumot és kovaföldet tartalmazó kovaföldeleggyel és finom részecskéjű porelegyet kapunk, amelynek hatóanyag-koncentrációja a kívánt koncentrációnak megfelel. A csávázáshoz az árpa vetőmagot, amely Drechslera graminea (Syn. Helminthosporium gramineum) kórokozóval természetes úton fertőzött, a csávázószerrel zárt üvegedényben összerázzuk. A vetőmagot zárt petricsészékben nedves szűrő lemezekre helyezük és 10 napig 4 °C-on hűtőszekrényben tartjuk. Eközben az árpa csírázása és adott esetben a gombaspórák csírázása is megindul. Ezt követően a kétszer 50 szemet tartalmazó előcsírázott árpát 3 cm-nyire vetjük Frühstorf-féle földbe és melegházban 18 °C körüli hőmérsékleten a vetőmagládákban tenyésztjük és naponta 16 órát fénynek tesszük ki a ládákat. 3–4 hét alatt kialakulnak a levélcikosság betegség tipikus tünetei. Ezután meghatározzuk a megfertőzött növények számát az összesen kikelt növények számához viszonyítva %-osan. A hatóanyag annál hatásosabb, minél kevesebb növény fertőzött. A teszt során a technika

állásából ismert B vegyületnél az 5., 1., 12. és 13. előállítási példák mutatnak jobb hatást.

E táblázat  
Vetőmagcsávázószer-teszt/árpa cikossága

Hatóanyag	Hatóanyag koncentráció a csávázószerben %	Csávázószer felhasználási mennyisége g/kg vetőmag	Csikos növények száma a kikelt növények százalékában %
csávázatlan	–	–	35,6
ismert (B) (32)	25	2	39,8
(5) × HCl	25	2	0,0
(1) × HCl	25	2	2,4
(12) × HCl	25	2	2,2
(13)	25	2	0,0

### Készítmény előállítási példák

#### 1. Porozószer:

Hatóanyag-készítmény célszerű előállításához 0,5 súlyrész 1., 3., 5., 7. példa szerinti hatóanyagot elkeverünk 99,5 súlyrész természetes köliszttel és por finomságúra őröljük. Az így nyert készítményt a kívánt mennyiségben porozás útján a növényekre vagy környezetükbe visszük.

#### 2. Permetpor: (diszpergálható por)

##### a) folyékony hatóanyag formálása

Hatóanyag-készítmény célszerű előállításához 25 súlyrész 13., 29. példa szerinti hatóanyagot 1 súlyrész dibutil-naftalinszulfonáttal, 4 súlyrész ligninszulfonáttal, és 8 súlyrész erősen diszpergált kovasavval, valamint 62 súlyrész természetes kőporliszttel elkeverjük és porrá őröljük. A felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel elkeverünk, hogy az így keletkező keverék a hatóanyagot, a kívánt mennyiségben tartalmazza,

##### b) szilárd hatóanyag formálása

Hatóanyag-készítmény célszerű előállításához 50 súlyrész 6., 8. példa szerinti hatóanyagot 1 súlyrész dibutil-naftalinszulfonáttal, 4 súlyrész ligninszulfonáttal és 8 súlyrész erősen diszpergált kovasavval, valamint 37 súlyrész természetes kőporliszttel elkeverünk és porrá őröljük. A felhasználás előtt a nedvesíthető port annyi vízzel elkeverjük, hogy a létrejövő keverék a hatóanyagot a megkívánt koncentrációban tartalmazza.

#### 3. Emulgeálható koncentrátum:

Hatóanyag-készítmény célszerű előállításához 25 súlyrész 1., 17. példa szerinti hatóanyagot elkeverünk 55 súlyrész xilol és 10 súlyrész ciklohexán keverékében. Végül emulgeátorként 10 súlyrész dodecyl-benzolszulfonsav-kalciumsót és nonil-fenilpoliglikol-éter keveréket adagolunk. Felhasználás előtt az emulgeálható koncentrátumot annyi vízzel elkeverjük, hogy az így létrejövő keverék a hatóanyagot a kívánt koncentrációban tartalmazza.

#### 4. Granulátum:

##### a) folyékony hatóanyag formálása

Hatóanyag-készítmény célszerű előállításához 1 súlyrész 1. példa szerinti hatóanyagot felszórunk 9 súlyrész nedvszívó agyagra. A keletkező granulátumot a kívánt mennyiségben a növényekre vagy környezetükbe szórjuk,

## b) szilárd anyag formálása

Hatóanyagkészítmény célszerű előállításához összekeverünk 91 súlyrész 0,5–1,0 mm szemcseméretű homokot, 2 súlyrész orsóolajat és végül 7 súlyrész finomra őrölt hatóanyag-előkeveréket, amely 75 súlyrész 15., 18., 19. példa szerinti hatóanyagot és 25 súlyrész természetes kőporlisztet tartalmaz. A keveréket annyi ideig kezeljük egy megfelelő keverőben, míg egyenletes eloszlású szabadon folyó és nem porzó granulátumot nyerünk. A granulátumot a mindenkor megkívánt mennyiségben a növényekre vagy környezetükbe szórjuk.

## 5. ULV-formálás:

Hatóanyag-készítmény célszerű előállítására 90 súlyrész 2., 25., 27. példa szerinti hatóanyaghoz 3 súlyrész poli(etilén-oxid)-ot, mint emulgeálószer adagolunk, majd a keveréket 80 °C-on 7 súlyrész aromás ásványolaj frakcióban oldjuk. Ezt a keveréket ULV-eljárással a növényekre visszük.

## Szabadalmi igénypontok

1. Fungicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,1–95 súly% mennyiségben (I) általános képletű 2-(azolil-metil)-1,3-dioxolán- vagy -dioxánszármazékot tartalmaz, a képletben

Az jelentése imidazol-1-il- vagy 1,2,4-triazol-1-ilsoport,

R<sup>1</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>2</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>3</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>4</sup> jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsoport,

R<sup>5</sup> jelentése hidrogénatom,

m jelentése 0 vagy 1,

R<sup>6</sup> jelentése hidrogénatom, vagy halogénatommal legfeljebb kétszeresen szubsztituált fenoxicsoport,

n jelentése 1,

vagy annak a növény számára elfogadható savadiciós, előnyösen sósavas sóját szilárd hordozókkal, előnyösen természetes kőlisztekkel, mesterséges kőlisztekkel, tört vagy frakcionált kőzetekkel, szerves vagy szervetlen lisztekkel nyert szintetikus szemcsékkel, és/vagy folyékony oldószerekkel, előnyösen aromás szénhidrogénnel, ketonokkal, paraffinokkal, alkohollal, adott esetben felületaktív szerekkel, előnyösen nem-ionos és anionos emulgeálószerrel és/vagy habképzőszerekkel, és/vagy diszpergálószerrel összekeverve.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű vegyületeket tartalmaznak, amelyeknek a képletében

R<sup>1</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>2</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>3</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>4</sup> jelentése hidrogénatom vagy egyenes vagy elágazó láncú 1–4 szénatomos alkilcsoport,

R<sup>5</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>6</sup> jelentése hidrogénatom, adott esetben halogénatommal legfeljebb kétszeresen szubsztituált fenoxicsoport,

n jelentése 1 és

15 Az, X és m a fenti.

3. Eljárás (I) általános képletű 2-(azolil-metil)-1,3-dioxolán- és -dioxán-származékok – a képletben

Az jelentése imidazol-1-il-csoport vagy 1,2,4-triazol-1-il-csoport,

R<sup>1</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>2</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>3</sup> jelentése hidrogénatom,

R<sup>4</sup> jelentése hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkil-, hidroxil-(1–4 szénatomos alkil)-, mezil-oxil-(1–4 szénatomos alkil)-csoport,

R<sup>1</sup> és R<sup>3</sup> ezenkívül tetrametilénhidat képezhetnek,

R<sup>5</sup> jelentése hidrogénatom,

30 m jelentése 0 vagy 1,

R<sup>6</sup> jelentése hidrogénatom, halogén-fenil-tio-, halogénatommal legfeljebb kétszer és 1–4 szénatomos alkil- vagy 3–6 szénatomos cikloalkil-csoporttal egyszer szubsztituált fenoxicsoport,

35 n jelentése 0 vagy 1,

előállítására, *azzal jellemezve*, hogy valamely (II) általános képletű szubsztituált 1,3-dioxolán- vagy dioxán-származékot – a képletben

R<sup>1</sup>–R<sup>6</sup>, m és n jelentése a fenti,

40 Y jelentése halogénatom, különösen klór- vagy brómatom, valamint —O—SO<sub>2</sub>—Z,

Z jelentése metil- vagy p-metil-fenil-csoport

– valamely (III) általános képletű azol alkálifém-sójával

– a képletben

Az jelentése a fenti és

M jelentése alkálifém –

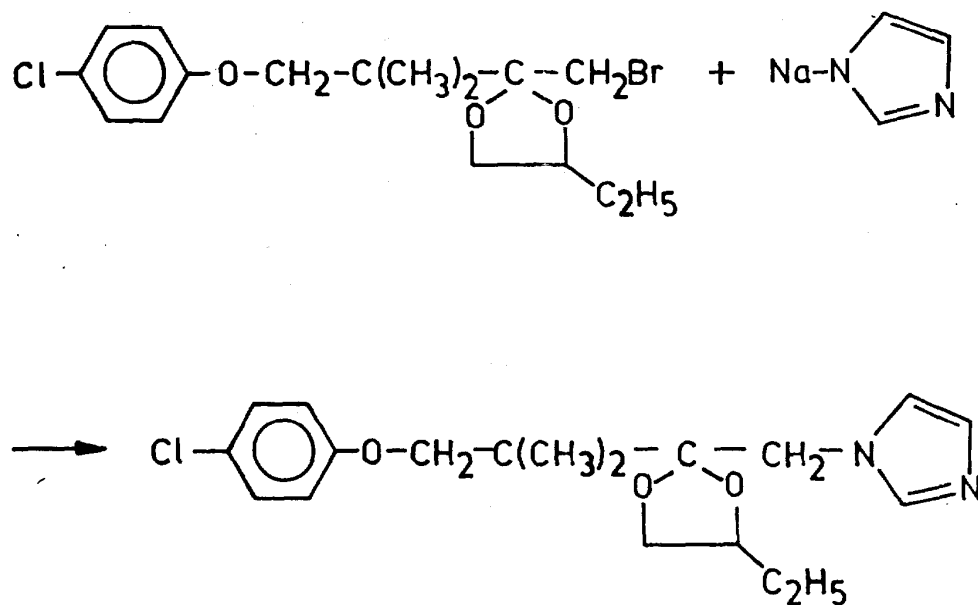
45 hígítószer jelenlétében reagáltatunk, adott esetben a kapott (I) általános képletű vegyületekre savat, előnyösen sósavat vagy 1,5-naftalin-diszulfonsavat 50 addicionálunk.



187 444

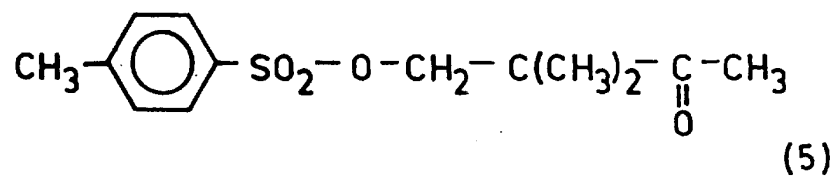
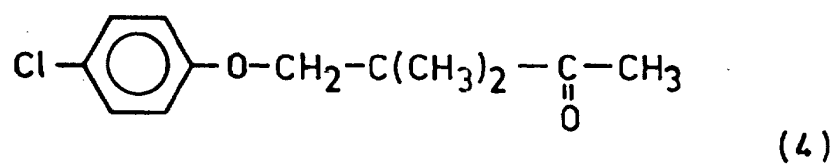
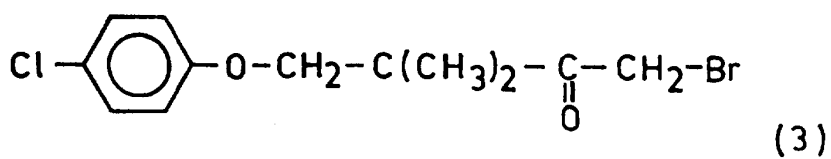
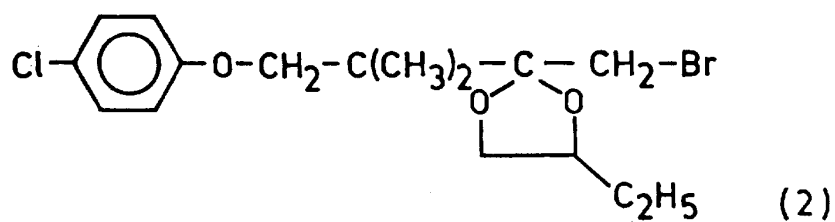
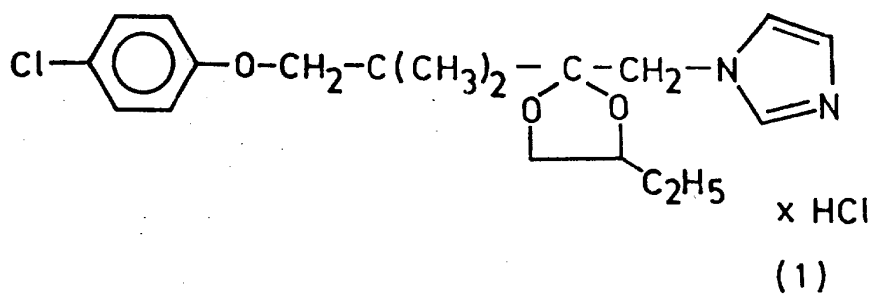
NSZO<sub>4</sub>: A 01 N 43/90  
A 01 N 43/50  
A 01 N 43/653  
A 01 N 43/24  
C 07 D 405/06

### 1. reakcióvázlat

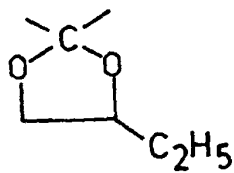
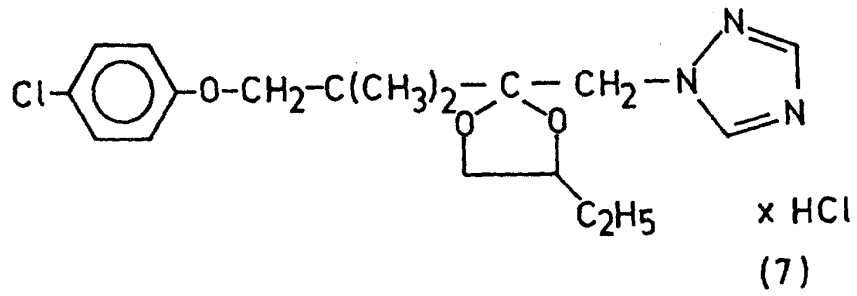
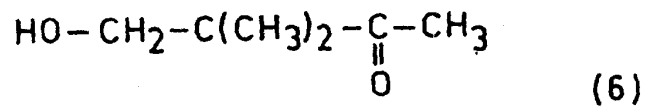




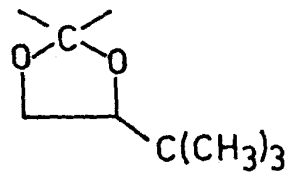
NSZO<sub>4</sub>: A 01 N 43/90  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/653  
 A 01 N 43/24  
 C 07 D 405/06



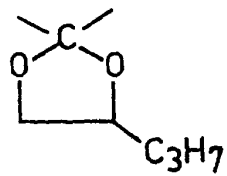
NSZO<sub>4</sub>: A 01 N 43/90  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/653  
 A 01 N 43/24  
 C 07 D 405/06



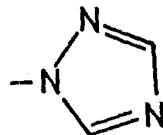
(8)



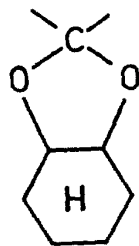
(9)



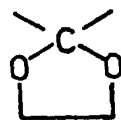
(10)



(11)

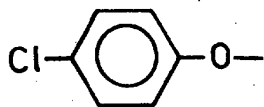


(12)

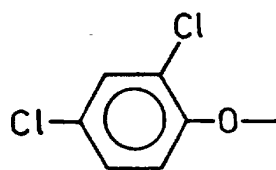


(13)

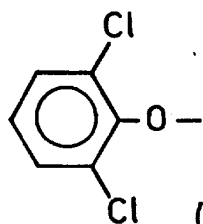
NSZO<sub>4</sub>: A 01 N 43/90  
A 01 N 43/50  
A 01 N 43/653  
A 01 N 43/24  
C 07 D 405/06



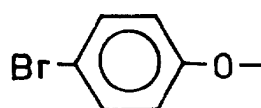
(14)



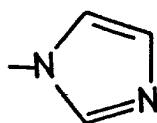
(15)



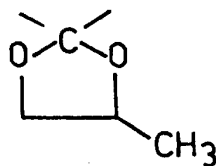
(16)



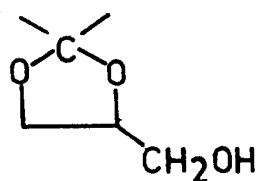
(17)



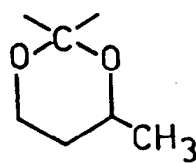
(18)



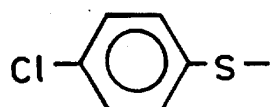
(19)



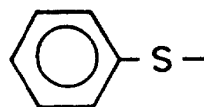
(20)



(21)

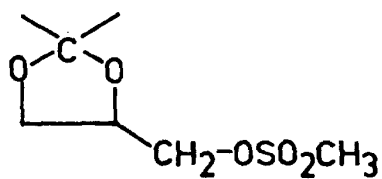


(22)

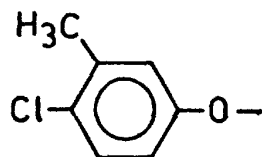


(23)

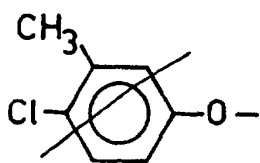
NSZO<sub>4</sub>: A 01 N 43/90  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/653  
 A 01 N 43/24  
 C 07 D 405/06



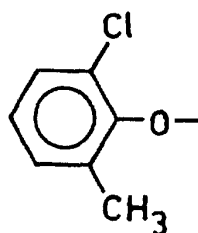
(24)



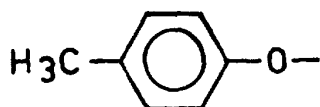
(25)



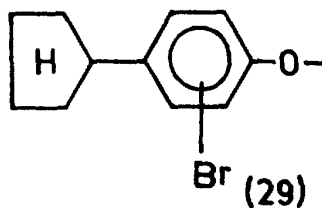
(26)



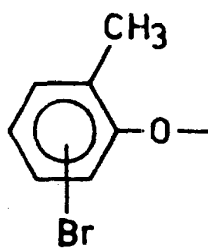
(27)



(28)

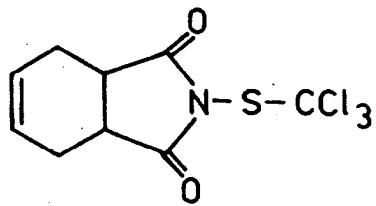


(29)

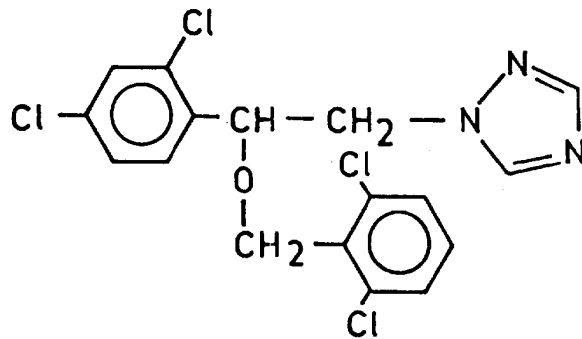


(30)

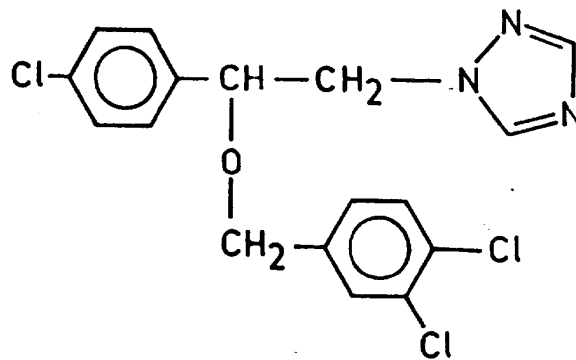
NSZO<sub>4</sub>: A 01 N 43/90  
 A 01 N 43/50  
 A 01 N 43/653  
 A 01 N 43/24  
 C 07 D 405/06



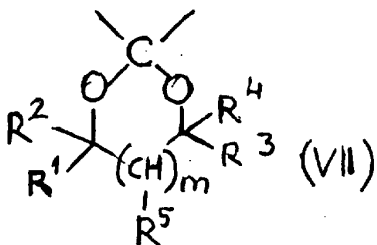
(31)



(32)



(33)



(VII)