

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)

189 820

B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

A 01 N 53/00

A 01 N 33/00

A bejelentés napja: (22) 1984. II. 14. (21) 572/84

A közzététel napja: (41)(42) 1985. VIII. 28.

Megjelent: (45) 1988. 12. 21.

(72)(71)

dr. Erdős Gyula, orvos, dr. Kencz Ágnes, biológus, Budapest,
Kecskeméti István, biológus, Vác

(54)

Fotostabilizátorként p-amino-benzoészter-származékot tartalmazó,
javított hatástartóssági arthropod készítmények

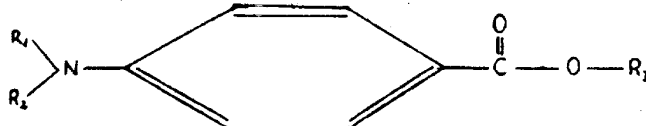
(57)KIVONAT

Az arthropod készítmények hatóanyagként 0,01-60 súly% piretroidot (pl. tetrametrin, permetrin, deltametrin, stb.), segédanyagokat (pl. folyékony vagy szilárd hordozókat, emulgeátorokat, hatásfokozókat, antioxidánsokat stb.) tartalmaznak.

A hatástartósság javítása céljából a készítmények a piretroid komponensre vonatkoztatva (40:1)-(1:20) súlyarányban valamilyen (I) általános képletű 4-amino-benzoészter-származékot – a képletben

R_1 és R_2 : metil-, etil-csoport, vagy hidrogénatom,
 R_3 adott esetben 1–4 szénatomos alkoxi csoporttal helyettesített 1–4 szénatomos alkoxi csoporttal helyettesített 1–8 szénatomos alkil-3–6 szénatomos cikloalkil-csoport –,
4-amino-benzoészter-származékokat tartalmaz, amely gátolja a piretroid komponense fotodegradációját. A találmány szerinti készítmények lehetnek pl. emulgeálható koncentrátumok, porózszerek, aeroszolok, lakkok, füstölőszerek, textilimpregnálók stb.

(I)



Találmányunk olyan izeltlábúak (rovarok és atkák) irtására szolgáló készítményekre vonatkozik, amelyek arthropocid hatóanyagként piretroidokat, esetleg egyéb arthropocid (inszekticid és/vagy akaricid) hatóanyagokat és a készítmény jellegének megfelelő segédanyagokat tartalmaznak.

E készítmények javított hatástartóságát úgy érjük el, hogy a piretroid komponens fotostabilitását 4-amino-benzoészter származékok adalékolásával biztosítjuk.

Eddis is ismert volt, hogy a természetes piretrinek (piretrin I., II., cinerin I., II., stb.) kémiai szintézissel előállított analógjai, az ún. piretroidok a jelenleg ismert leghatásosabb arthropocidok közé tartoznak a szempontjából nagyon előnyös, azon kedvező tulajdonságát, hogy a melegvérűekre csak kevés toxikusak.

A piretroid molekulák azonban noha sötétben igen stabilak, fény hatására – természetes alapvegyületekhez hasonlóan – gyorsan lebomlanak, ezért főleg a mezőgazdaságban – amely az arthropocidok legnagyobb felhasználója – a piretroidok egyelőre csak korlátozott mértékben képesek helyettesíteni az eddig használatos klórozott szénhidrogéneket, szerves foszforsavésztereket és karbamátokat.

Ezért régebben szintetizált piretroidokat (tetrametrin, biorezmetrin stb.) szinte kizárólag az egészségügyi rovarkártevők elleni védekezésre alkalmazták, olyan készítményekben (aeroszolok, füstölőszerke, porozószerke stb.), amelyekből gyors ölőhatást követelünk meg, a tartós hatás kevésbé lényeges, és alkalmazásuk helyén csak mérsékelt fényhatásnak vannak kitéve.

Megkísérelték a piretroidok e hátrányos tulajdonságát mikrokapszulázást megszüntetni, sikerrel. Mikrokapszulázott és kapszulába nem zárt biorezmetrinnel készített különben azonos hatóanyagkoncentrációjú méregmezők hatásának összehasonlító vizsgálatakor az előbbin három hónap elteltével is csak csekély mértékű hatáscsökkenés volt mérhető, míg az utóbbi két hét alatt hatékonyságát gyakorlatilag teljesen elvesztette (G.W. Bennett és E.S. Runstrom, Pest Control 47/6, 14-20. 1979). A mikrokapszulázás azonban a készítményeket rendkívüli módon megdrágítja, ezért alkalmazásuk csak kivételes esetben – az egészségügy területén – jöhet szóba, ezért napjainkban is csak elvétve találkozhatunk ilyen formulációkkal.

Megkísérelték továbbá fény hatásának fokozottan ellenálló piretroid molekulákat szintetizálni. Az ezt célzó kutató munka komoly eredményeket hozott sikerült olyan vegyületeket előállítani, amelyek a természetes piretrinek és a piretroidok első generációjának fotostabilitását jelentősen felülmúlják (M. Elliott, Pontifacae Scienciarum Scripto Varia 41 157-175, 1977).

Ezek az új ún. fotostabil piretroidok (permetrin, cipermetrin, deltametrin, fenvalerát) már mezőgazdasági felhasználásra is alkalmasak. A további fotostabil piretroidok szintézise érdekében, világszerte jelenleg is kiterjedt kutatómunka folyik.

A fotostabil piretroidok azonban csak a természetes piretrinekhez és a régebben szintetizált piretroidokhoz viszonyítva tekinthetők fotostabilnak, fényérzékenységük még mindig elég jelentős és készítményeik hatástartóságát nagyrészt a fotodegradáció limitál-

ja. A permetrin pl. – amely a fotostabil piretroidok legfényállóbb képviselője – különféle próbatestekre felvéve kb. kétszer gyorsabban veszíti el hatását megvilágításnál (6000 lux), mint sötétben (The Wellcome Foundation Ltd., Berjhamsted, 1975).

Nyilvánvaló tehát, hogy bármely piretroid tartalmú készítmény esetében a hatóanyag fotostabilitásának valamilyen módon biztosított fokozása lényegesen javíthatja a készítménnyel történő védekezés hatékonyságát és hatástartóságát, tehát rendkívül előnyös.

Találmányunk alapján képezi az a felismerés, hogy piretroid tartalmú arthropocid készítmények fotostabilitását fokozza, ha (I) általános képletű (1. ábra) 4-amino-benzoészter-származékot adunk azokhoz és ennek következtében a készítmények arthropocid aktivitásukat sokkal hosszabb ideig megőrzik, mint az azonos piretroid tartalmú, de 4-amino-benzoészter-származékot nem tartalmazó készítmény. Ezen túlmenően e vegyületek egy része (pl. cikloalifás 4-amino-benzoészterek) számottevően fokozzák a piretroid hatóanyagok aktivitását.

A 4-amino-benzoészter-származékok előnyös hatásának a felismerésére az a meglepő észlelés vezetett, hogy etil-4-amino-benzoát (benzokain) a legkülönbözőbb piretroidokhoz (tetrametrin, biorezmetrin, fenvalerát stb.) keverve a természetes megvilágításnak kitett minták esetében ezek hatástartóságát a többszörösére fokozta. A sötétben tartott mintáknál ilyen különbség nem volt észlelhető. A benzokain ezen előnyös hatása tehát a fotodegradáció gátlásával magyarázható.

További vizsgálataink során megállapítottuk, hogy nemcsak a benzokain, hanem egyéb 4-amino-benzoészter-származékok is hatásosak, melyek közül a hatóssági, formálástechnikai szempontokat és a költségeket is figyelembe véve a (I) általános képletű vegyületek jelentős előnyökkel bírnak.

A találmányunk szerinti arthropocid készítmények, amelyek elsősorban:

- felhasználásra kész folyadékok,
- emulgeálható koncentrátumok,
- szuszpendálható porok,
- porozószerke,
- mázanyagok,
- aeroszolok

lehetnek 0,01–60 súly% piretroid(ok) és segédanyagok mellett fotostabilizátorként a piretroid tartalomra vonatkoztatva (40:1)–(1:20) súlyarányban valamilyen (I) általános képletű 4-amino-benzoészter-származék(ok)at tartalmaznak.

Az (I) általános képletben:
R₁ és R₂ metil-, etilcsoport vagy hidrogénatom,
R₃ alifás vagy cikloalifás, adott esetben 1–4 szénatomszámú alkoxi csoporttal helyettesített szénhidrogén csoport.

A piretroid hatóanyagok közül mind a fényérzékeny (tetrametrin: 3,4,5,6-tetrahidro-ftalimidometil-(1RS)-cisz,transz-krizantemat), mind az ún. fotostabil (permetrin: 3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz, transz-3-(2,2-diklorvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát, cipermetrin: (S)-alfa-ciano-3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz-3-(2,2-dibromvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát) alkalmazása lehetséges, illetve a készítménytől elvárt különböző effektusok (taglózó-, kiűző- és ölőhatás) optimális beállítása érdekében – ahol ez szükséges –

indokolt a különféle piretroid hatóanyagok kombinációját alkalmazni.

Az egyéb arthropocid hatóanyagok közül az inszekticidok (DDVP: 2,2-diklorvinil-dimetil-foszfát, diazinon: 0,0-dietil-0-2-izopropil-6-metilpiridin-4-il-foszfotioát, propoxur: 2-izopropoxifenil-metilkarbamát) alkalmazása – azon túlmenően, hogy a készítmények árát mérsékli – azért különösen előnyös, mert jelenlétük késlelteti a piretroidokkal szembeni irtószerezisztencia kialakulását, az akaricidok (tetradifon: 4-klór-fenil-2,4,5-triklorfenil-szulfon) pedig erősítik a piretroidok – amelyek legtöbbször csak mérsékelt vagy szelektív akaricid hatása van – atkaölő hatását.

A kombinált készítmények közül arthropocid és fungicid készítményekben a gombaölő hatás biztosítására valamilyen fungicid hatóanyag, pl. pentaklorofenol alkalmazása szükséges.

A fungicideken kívül a különböző célú készítményekben a találmányunk szerint fotostabilizált piretroidok kombinálhatók egyéb fényvédő, lángmentesítő, fertőtlenítő, repellenes stb. hatóanyagokkal is.

A segédanyagként folyékony (n-butil-acetát, petróleum, metil-etil-ke-ton, absz.etanol, toluol, xilil, izopropil-alkohol, ciklohexanol, izopropil-mirosztát) és szilárd (kaolin, talkum) hordozók, a legtöbb készítményben egyaránt előnyösen alkalmazható kémiai stabilizátorok (epiklorhidrin: 1-klór-2,3-epoxi-propán), antioxidánsok (butil-hidroxitoluol: 2,6-di-(terc-butil)-p-krezol), hatásfokozók (piperonil-butoxid: 3,4-metilén-dioxi-60propilbenzil-butil-dietilenglikol-éter), továbbá emulgeálható koncentrátumokban még anionos (atlox 3300B) és nemionos (Atlox 4995) emulgeátorok, szuszpendálható poranyagokban nedvesítőszer (Triton X 120) és diszpergálószer (Tamol 850), porozószerekben dezaktivátorok (tretilén-glikol), mázanyagokban filmképzők (Acronal 4 L) és esetleg lágyítók, aeroszolokban pedig hajtógáz (Freon 11/12) alkalmazása lehet szükséges.

További különféle készítmények természetesen egyéb segédanyagok alkalmazását is szükségessé tehetik.

A márkanévvel megadott fenti segédanyagok jellemzőit az 1. sz. táblázatban foglaltuk össze.

Végül a 4-amino-benzoészter származékok közül legelőnyösebbnek az etil-4-amino-benzoát, a metil-(N-etil)-4-amino-benzoát, az n-oktil-(N,N'-dimetil)-4-amino-benzoát, a ciklohexil-(N,N'-dimetil)-4-amino-benzoát, a 2-metoxi-etil-(N,N'-dimetil)-4-amino-benzoát, és a 2-butoxi-etil-(N,N'-dimetil)-4-amino-benzoát, illetve ezek keverékeinek alkalmazását találtuk.

A találmány szerinti készítmények összetételét és előállítását az alábbi példákon szemléltetjük az oltalmi igény korlátozása nélkül:

1. sz. példa: Felhasználásra kész folyadék
 10 kg (RS)-alfa-ciano-3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz, transz-3-(2,2-diklorvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát
 50 kg 3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz,transz-3-(2,2 diklorvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát
 1,5kg n-oktil-(N,N'-dimetil)-4-amino-benzoát
 2 kg 1-klór-2,3-epoxi-propán – stabilizátor
 10 kg ciklohexanon
 26,5 kg petróleum

A készítmény szemétre, trágyára porlasztva az abban fejlődő rovarlárvák, különösen légylárvák elpusztítására alkalmas, de elpusztítja az ilyen helyeket petezés céljából felkereső rovarokat is.

2. sz. példa: Emulgeálható koncentrátum és felhasználásra kész folyadék

100 g (RS)-alfa-ciano-3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz, transz-3-(2,2-diklorvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

50 g pentaklorofenol
 550 g 0,0-dietil-2-izopropil-6-metilpiridin-4-il-foszfotioát

100 g ciklohexil-(N,N'-dimetil)-4-amino-benziát

40 g 1-klór-2,3-epoxi-propán

70 g Atlox 3300B (Atlas Chem.Ind) – anionos emulgeátor

90 g Atlox 4995 (Atlas Chem. Ind) – nem ionos emulgeátor

keverékét 50 °C hőmérsékleten homogenizáljuk.

20 A készítmény faanyagok gomba- és rovarkártévéi elleni egymunkafázisban elvégezhető védelmére alkalmas. Alkalmazása történhet oly módon, hogy a folyadékot ULV-porlasztóval hordjuk fel a faanyagra, de eljárhatunk úgy is, hogy a készítményből vizes emulziót készítünk, és bemeztéssel impregnálunk. Alkalmazása különösen frissen vágott faanyag feldolgozásáig történő védelmére alkalmas.

25 3. sz. példa: Szuszpendálható porkészítmény
 A-komponens

2,0 kg (RS)-alfa-ciano-3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz, transz-3-(2,2-diklorvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

30 400 kg 0,0-dietil-0-2-izopropil-6-metilpiridin-4-il-foszfotioát
 20,0 kg 4-klór-fenil-2,4,5-triklorfenil-szulfon

0,1 kg 2-butoxi-etil-(N,N'-dimetil)-4-amino-benzoát

10,0 kg Triton X 120 Rohm and Haas Co.) – nedvesítőszer

10,0 kg Tamol 850 (Rohm and Haas Co.) – diszpergálószer

B-komponens:

557,9 kg kaolin

40 Az A-komponenst 60 °C hőmérsékleten keveréssel összeoldjuk, szobahőmérsékletre hűtjük, majd homogenizáljuk a 6–9 mikrométer átmérőjű finomságra őrölt B-komponenssel. A készítmény vízben szuszpendálva különösen kertészeti kultúrákban és gyümölcsösökben atka- és rovarkártévék (Disaphis sp., Eutetranychus sp., Aphis sp., stb.) irtására szolgál.

45 4. sz. példa: Porozószer

A-komponens:

20 g 3,4,5,6-tetrahidro-ftalimidometil-(1RS)-cisz, transz-krizantemát

200 g etil-4-amino-benzoát

50 40 g 2-izopropoxifenol-metilkarbamát

B-komponens:

5 g trimetilén-glikol – dezaktivátor

735 g kínai talkum

55 Az A-komponens alkotórészeinek elegyét légsugár malomban 7–12 mikrométer átmérőjű szemcsefinomságú porrá őröljük.

A 20–40 mikrométer átmérőjű szemcsefinomságú talkumot a dezaktivátorral homogenizáljuk, 2–3 órán át állni hagyjuk, majd ezután az A komponenst a B-komponenssel homogenizáljuk. A porozószer mező-

60

gazdasági rovarkártévkök elleni védekezésre alkalmas, így hatásosan irthatók vele burgonyakultúrákban a burgonyabogár imágói és lárvái.

5.sz. példa: Mázanyag (lakk)

A-komponens:

0,5 g 3,4,5,6-tetrahydro-ftalimidometil-(1RS)-cisz, transz-krizantemát

0,1 g (RS)-alfa-ciano-3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz,transz-3-(2,2-diklórvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

1,0 g 0,0-dietil-0-2-izopropil-6-metilpiridin-4-il-foszforotioát

1,0 g 2-izopropoxifenil-metilkarbamát

1,0 g metil-(N-etil)-4-amino-benzoát

2,0 g 2-metoxi-etil-(N,N-dimetil)-4-amino-benzoát

B-komponens:

1,0 g n-butyl-acetát

16,0 g metil-etil-keton

3,0 g absz.etanol

33,5 g toluol

26,5 g xilol

C-komponens:

14,4 g Acronal 4 L (BASF) – filmképző

A B-komponens alkotórészeinek elegyében az A-komponens anyagait feloldjuk, az oldatot szűrjük, majd abban a C-komponenst feloldjuk.

A készítmény viszkozus folyadék, amelyet ecsettel vagy szórópisztollyal felületekre felvive száradás után egy színtelen lakkréteg képződik, amely a rákeült rovarokat elpusztítja.

Használata helyiségben háztartási rovarkártévkök (pl. csótány, hangya, stb.) elleni védekezéshez előnyös.

6.sz. példa: Aeroszol (felületkezelő)

A-komponens:

10 g (S)-alfa-ciano-3-fenoxibenzil-(1RS)-3-(2,2-dibromvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxilát

200 g etil-4-amino-benzoát

10 g 2,6-di(terc-butil)-p-krezol – antioxidáns

B-komponens:

50 g 3,4-metilén-dioxi-6-propilbenzil-butyl-dietilén-glikol-éter

730 g 2,2-diklórvinil-dimetil-foszfát

10 kg szagtalan-petroléum

2 kg izopropil-mirisztát

27 kg izopropil-alkohol

C-komponens:

60 kg Freon 11/12 1:1 arányú keveréke

A B-komponens alkotórészenek elegyében az A-komponens alkotórészeit feloldjuk, az elegyet 100-

5

200 grammos aeroszol palackba töltjük, majd rátöltjük a C-komponenst. A készítmény a palackból a háztartási rovarkártévkök (pl. csótány, hangya stb.) által látogatott helyekre porlasztva hetekig hatásos méregmezőt képez.

A fentiekén kívül készíthetők még egyéb szerformák, így szerves oldószerezrel hígítható koncentrátumok (SC), granulátumok, plasztikus gélek (krém, kenőcs, paszta), csalétkes kenőanyagok, csalétkes alaktestek, párologtató lapok, füstölőszerke, szappanok, textilimpregnálók, állatfűrésztők, samponok stb. is.

Az etil-amino-benzoát (benzokain) kvantitatív hatását a tetrametrin fotodegradációjára a következő kísérlet eredményeivel szemléltetjük:

benzokainból, illetve tetrametrinből olyan metil-til-ketonos oldatokat készítettünk, amelyekben a tetrametrin-benzokain súlyarány rendre 25:1, 5:1, 1:1 volt, illetve benzokaint egyáltalán nem tartalmazott. Minden oldattal ezután 8–8 db Petri-csészét impregnáltunk, amelyből 4–4 a tetrametrin 140 ug/cm², 4–4 pedig 28 ug/cm² koncentrációban tartalmazta. Az ily módon impregnált Petri-csészékből ezután a biológiai titrálásig 2–2 db-ot pedig higanygőzlámpa (H 60-125) fényénél 30 percig exponáltunk (gyorsított fotostabilitás vizsgálat).

15

20

25

A sötétben tartott és az exponált lemezekre ezután műanyag Petri-csésze fedél alá egy populációból vilogított (a különböző populációból származó legyeknek végzett mérések ugyanis jelentős, 50%-ot meghaladó szóródást is mutathatnak), 20–20 db nőstény házilegyet (*Musca domestica*) helyeztünk és 2 órán át percenként leolvastuk az elhullott legyek számát.

30

A 2–2 párhuzamos minta elhullási adatait ezután összesítettük, majd probit transzformációs módszerrel kiszámítottuk az LT 50 értékeket, azt az időt, amely a lemezre helyezett legyek 50%-ának elpusztulásához volt szükséges.

35

Minél rövidebb ez az idő, a lemezeken megmaradt hatóanyag-koncentráció annál nagyobb.

Mérési eredményeinket az 2. sz. táblázatban foglaltuk össze. A sötétben tartott és fényen exponált lemezeken mért LT 50 értékek összevetéséből kitűnik, hogy a benzokaint legkisebb mennyiségben tartalmazó mintánál (25:1) is jól regisztrálható volt a fotostabilizáló hatás, amely a benzokain arányának emelésével növekedett oly annyira, hogy 1:1 arányú benzokain-tetrametrin keveréknél a hatóanyag fotodekompozíciója teljesen megszűnt.

45

1. sz. táblázat
Segédanyagok jellemzői

márkanév	gyártó cég	kémiai szerkezet
Acronal 4 L	Badische Anilin und Soda Fabrik, NSZ	poli(akrilsav-észter)
Atlox 3300 B	Atlas Chem. Ind., USA	alkil-aryl-szulfonát
Atlox 4995	Atlas Chem. Ind., USA	polietilén-glikol-alkil-éter
Freon 11	E.I. du Pont de Nemours and Co., USA	triklór-fluor-metán
Freon 12	E.I. du Pont de Nemours and Co., USA	diklór-difluor-metán
Tamol 850	Rohm and Haas Co., USA	naftalinszulfonsav-formaldehid kondenzátum
Trotin X 120	Rohm and Haas Co., USA	alkil-fenol-polietilén-glikol-éter

189 820

2. sz. táblázat

Tetrametrin és benzokain keverékek fotostabilitásának vizsgálata házilégnyeken

Expozíciós idő: 30 perc higanyözlámpával

tetrametrin/benzokain aránya	LT 50 érték (perc) Hatóanyagkoncentráció			
	140ug/cm ²		28 ug/cm ²	
	sötét	fény	sötét	fény
1 : 0	2,43	41,70	4,90	373,00
25 : 1	2,00	26,20	6,14	114,00
5 : 1	2,16	3,36	5,91	15,60
1 : 1	2,51	2,38	4,32	4,41

Szabadalmi igénypontok

1. Javított hatástartósságú arthropocid készítmények, előnyösen felhasználásra kész folyadékok és/vagy emulgeálható koncentrátumok vagy porozószerkezetek vagy szuszpendálható porok vagy aeroszolok vagy mázanyagok, amelyek 0,01–60 súly% piretroidból, előnyösen 3,4,5,6-tetrahidro-ftalimidometil-(1RS)-cisz,transz-krizantemáttól és/vagy (S)-alfa-ciano-3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz-3-(2,2-dibromvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxiláttól és/vagy (RS)-alfa-ciano-3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz,transz-3-(2,2-diklórvinil)-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxiláttól és/vagy 3-fenoxibenzil-(1RS)-cisz,transz-3-(2,2-diklórvinil).

20

-2,2-dimetil-ciklopropán-karboxiláttól, segédanyagokból, előnyösen folyékony és/vagy szilárd hordozók kémiai stabilizátorok, antioxidánsok, határfokozók, emulgeátorok, nedvesítőszerek, diszpergálószerek, filmképzők, hajtógázok, legalább egyikéből állnak a z z a l j e l l e m e z v e , hogy fotostabilizátorként az összes piretroid tartalomra vonatkoztatva (40:1)-(1:20) súlyarányban tartalmaznak (I) általános képletű 4-amino-benzoészter-származékot, az (I) általános képletben

25

30

– R₁ és R₂ metil-, etil-csoport vagy hidrogénatom,
– R₃ adott esetben 1–4 szénatomos alkoxi-csoporttal helyettesített 1–8 szénatomos alkil- vagy 3–6 szénatomszámú cikloalkil-csoport.

1 db rajz

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal
Felelős kiadó: Limer Zoltán o.v.

KÓDEX

189.820
Nemzetközi osztályozás: A -1 N 53/00
A 01 N 33/00

I. ábra
I. általános képlet

