

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 102003

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14.06.77 (P. 198835)

Pierwszeństwo: 15.06.76 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1979

Int. Cl².

A01N 9/20

A01N 21/00

C07C 81/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Środek grzybobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek grzybobójczy zawierający nowe karbaminiany oksymów pochodnych kwasu izonitrozocyjanooctowego jako substancję czynną.

Znane jest stosowanie jako fungicydów w rolnictwie i ogrodnictwie zwłaszcza etyleno-1,2-bis-dwutiokarbaminianu cynku i N-tróchlorometylotiocterowodoroftalimidu. Związki te znalazły szerokie zastosowanie [R.Wegler, „Chemie der Pflanzenschutz und Schadlingsbekämpfungsmittel”, tom 2, strony 65 i 108, Berlin/Heidelberg/New York (1970)]. Działanie ich w niższych stężeniach roboczych nie zawsze jednak jest zadowalające. Również nie można ich stosować do leczenia rozwiniętej grzybicy.

Stwierdzono, że nowe karbaminiany oksymów pochodnych kwasu izonitrozocyjanooctowego o wzorze ogólnym 1, w którym Q oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy o 1–11 atomach węgla, R¹ oznacza grupę –NHR³, –NH–CO–NH₂ albo prostą lub rozgałęzioną grupę alkoksylową o 1–5 atomach węgla, przy czym R³ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla, a R² oznacza grupę alkoksykarbonylową, alkenoksykarbonylową lub alkinoksykarbonylową zawierające do 5 atomów węgla, albo grupę CN, wykazują silne działanie grzybobójcze.

Substancje czynne środka według wynalazku jako pochodne oksymów istnieją w postaci dwóch różnych izomerów przestrzennych przedstawionych wzorami 1a lub 1b.

W niniejszym zgłoszeniu podaje się tylko wzór 1a, który obejmuje również izomer przestrzenny 1b.

Związki o wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję pochodnych kwasu izonitrozocyjanooctowego o wzorze 2, w którym R¹ ma wyżej podane znaczenie a) z izocyjanianem o wzorze 3, w którym Q i R² mają wyżej podane znaczenie lub b) z halogenkiem kwasu karbaminowego o wzorze 4, w którym Q i R² mają wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chloru, bromu lub jodu.

Nowe związki wykazują bardzo dobre działanie grzybobójcze. Działają one zarówno zapobiegawczo, jak i leczniczo i niszcząco oraz mają działanie systemiczne. Odróżniają się zatem korzystnie pod względem działania od dwutiokarbaminianów i N-tróchlorometylotiocterowodoroftalimidu, które działają tylko zapobiegawczo.

Ze względu na szerokie możliwości stosowania biologicznego wzbogacają one stan techniki. Dodatkową istotną zaletą jest uzyskanie nowych substancji czynnych o cennych właściwościach w czasie, gdy istnieje duże zapotrzebowanie na nowe fungicydy, gdyż w stosunku do znanych patogeny grzybic uodporniły się.

W przypadku stosowania izonitrozocyjanoacetamidu i izocyjanianu ω -cyjanopentylu jako związków wyjściowych przebieg reakcji można przedstawić schematem 1.

Analogiczną reakcję z chlorkiem kwasu ω -cyjanopentylkarbaminowego wobec akceptora chlorowodoru przedstawia schemat 2.

Pochodne kwasu izonitrozocyjanooctowego stosowane jako związki wyjściowe przedstawia wzór 2. We wzorze tym R^1 oznacza korzystnie grupę aminową, grupę $H_2N-CO-NH-$ i grupę alkoksylową zawierającą do 5 atomów węgla, zwłaszcza grupę metoksylową.

Jako przykłady pochodnych kwasu izonitrozocyjanooctowego wymienia się 2-cyjano-2-oksminoacetamid, 2-cyjano-2-oksminoacetylomocznik, ester metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy, izobutylo-owy, II-rzęd-butylowy i 2,2-dwumetylopropylowy kwasu 2-cyjano-2-oksminoocetowego. Oksimino-cyjanoacetylo-amidy są znane. Można je otrzymać działając na odpowiednie cyjanoacetyloamidy kwasem azotawym [Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 42, strony 738, 740, 741 (1909)]. Znane jest również wytwarzanie estrów kwasu oksimino-cyjanoocetowego na przykład przez traktowanie odpowiednich estrów kwasu cyjanooctowego alkoholem sodu i azotynem amylu lub azotynem sodu w wodzie z dodatkiem kwasu siarkowego lub lodowatego kwasu octowego (Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, H3, strona 775).

Izocyjaniany stosowane w wariancie /a/ oznacza wzór 3. We wzorze tym Q ma wyżej podane znaczenie, R^2 oznacza korzystnie grupę cyjanową, alkoksykarbonylową zawierającą ogółem do 5 atomów węgla, alkenoksykarbonylową ogółem o 4–5 atomach węgla i korzystnie grupę propargilokarbonylową. Na przykład stosuje się następujące izocyjaniany o wzorze 3: izocyjanian ω -cyjanoetylu, izocyjanian 1-cyjano-1-metyloetylu, izocyjanian ω -cyjanopropylu, izocyjanian ω -cyjanopentylu, izocyjanian ω -cyjanoheksylu, izocyjanian ω -cyjanooktylu, izocyjanian ω -cyjanononylu, izocyjanian ω -cyjanodecyłu, izocyjanian ω -cyjanoundecylu, izocyjanian metoksykarbonylometylu, izocyjanian etoksykarbonylometylu, izocyjanian butoksykarbonyloetylu, izocyjanian izobutoksykarbonyloetylu, izocyjanian 1-metoksykarbonylo-1-metyloetylu, izocyjanian 1-propoksykarbonylo-1-metylo-etylu, izocyjanian 1-etoksykarbonylo-1-etylo-etylu, izocyjanian 1-izobutoksykarbonylo-1-etylo-etylu, izocyjanian metoksykarbonylo-propylu, izocyjanian metoksykarbonylopentylu, izocyjanian izopropoksykarbonylopentylu, izocyjanian II-rzęd-butyloksykarbonylo-pentylu, izocyjanian alliloksykarbonylo-pentylu, izocyjanian propargiloksykarbonylopentylu, izocyjanian 2-etoksykarbonylo-2-etylo-butylu, izocyjanian γ -etoksykarbonylo-oktylu, izocyjanian metoksykarbonylo-decyłu, izocyjanian etoksykarbonylo-decyłu, izocyjanian propoksykarbonylo-decyłu, izocyjanian butoksykarbonylo-decyłu, izocyjanian alliloksykarbonylo-decyłu, izocyjanian n -buten-/2/-yloksykarbonylo-decyłu, izocyjanian metoksykarbonylo-undecylu, izocyjanian alliloksykarbonylo-undecylu.

Szczególnie korzystne są izocyjaniany o wzorze 3, w którym Q oznacza rdzeń etylenowy, pentylenowy-1,5, decylenowy-1,10 i undecylenowy-11,11, a R^2 oznacza grupę cyjanową, metoksykarbonylową, etoksykarbonylową, propoksykarbonylową, izopropoksykarbonylową, butoksykarbonylową, izobutoksykarbonylową i II-rzęd-butoksykarbonylową.

Izocyjaniany stosowane jako związki wyjściowe są w większości znane i można je wytworzyć w znany sposób np. przez reakcję pierwszorzędowych amin z fosgenem w obojętnych rozpuszczalnikach, w wyniku przegrupowania Hofmanna amidów kwasowych i według innych metod laboratoryjnych (Liebigs Ann. Chem. 562, 75–136 /1949/), opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2803208, 3673210, kolumna 16, strony 67–74, opis patentowy RFN DOS nr 1913273.

Halogenki kwasów karbaminowych stosowanych w wariancie /b/ przedstawia wzór 4. We wzorze tym Q i R^2 mają znaczenie podane przy wzorze 3. Zamiast wyżej podanych przykładowo izocyjanianów o wzorze 3 można stosować odpowiednie halogenki kwasów karbaminowych. Wytwarzanie tych w większości znanych związków prowadzi się według metod laboratoryjnych, na przykład przez addycję chlorowodoru do odpowiednich izocyjanianów o wzorze 3.

Reakcję /a/ prowadzi się korzystnie w rozcieńczalniku, przy czym można stosować wszystkie obojętne rozpuszczalniki organiczne. Korzystnie stosuje się sulfotlenek dwumetylowy, dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, octan etylu, ponadto ketony, np. aceton, metyloetyloketon, dwumetyloketon, oprócz tego eteru np. czterowodorofuran, chlorowane węglowodory, np. chlorek metylenu i chloroform, nityle, np. acetonitryl i benzonitryl, związki aromatyczne, np. toluen i chlorobenzen.

Jako substancje pomocnicze w wariancie /a/ stosuje się zasadowe katalizatory, takie jak trzeciorzędowe aminy, np. trójetyloaminę lub pirydynę, ponadto 2-etylokapronian cynku. Trzeciorzędowe aminy mogą służyć jednocześnie jako katalizator.

Reakcję /a/ można prowadzić w szerokim zakresie temperatur. Na ogół proces prowadzi się w temperaturze od -20°C do $+120^\circ\text{C}$, korzystnie $+20$ – 70°C .

Końcową obróbkę produktów reakcji otrzymanych w wariancie (a) można prowadzić w ten sposób, że otrzymane najpierw trudnorozpuszczalne produkty odsącza się lub wytrąca przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej eteru naftowego lub eteru butylowego.

W przypadku stosowania rozpuszczalnika mieszającego się z wodą, związki o wzorze 1, można również wytrącić przez dodanie wody.

Reakcję /b/ prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, przy czym można stosować rozpuszczalniki podane przy omawianiu wariantu a/.

Jako substancje pomocnicze w wariancie b/ stosuje się zwykle nieorganiczne lub organiczne akceptory kwasu. Jako nieorganiczne akceptory kwasu stosuje się węglany metali alkalicznych, np. węglan potasu lub węglan sodu, ponadto czteroboran sodu (boraks) lub fosforan trójlitowy.

Reakcję b/ prowadzi się w temperaturze podanej przy omawianiu wariantu a/.

W obróbce końcowej najpierw wymywa się wodą na zimno halogenki, następnie postępuje się jak w reakcji a/. Nowe substancje czynne wykazują silne działanie grzybobójcze. W stężeniach używanych do zwalczania grzybów nie uszkadzają one roślin uprawnych. tych względów można je stosować do zwalczania grzybic. Środki grzybobójcze stosuje się do zwalczania *Plasmodiophoromycetes*, *Oomycetes*, *Chytridiomycetes*, *Zygomycetes*, *Ascomycetes*, *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes*.

Nowe substancje czynne można stosować do zwalczania grzybów pasożytniczych porażających nadziemne części roślin, pochodzących z gleby, przenoszonych przez nasiona. Można je zatem stosować do zaprawiania nasion i odkazania gleby. Doskonale działają zapobiegawczo i leczniczo w przypadkach zakażeń przez *Phycomycetes*.

Substancje czynne o wzorze 1 nie tylko posiadają cechy znanych preparatów, lecz również je przewyższają. Korzystne cechy polegają na zdolności przenikania do roślin. Są one absorbowane z powierzchni nasion, przez korzenie oraz nadziemne części roślin po stosowaniu zewnętrznym. Wykazują również miejscowe działanie systemiczne, to jest mają zdolność głębokiego przenikania do tkanki roślinnej i niszczenia potogonów grzybic, które przedostały się do tkanki roślinnej.

Substancje czynne środka według wynalazku można przeprowadzać w zwykłe preparaty w postaci roztworów, emulsji, zawiesin, proszków, past i granulatów. Otrzymuje się je w znany sposób, np. przez zmieszanie substancji czynnych z rozcieńczalnikami, to jest ciekłymi rozpuszczalnikami, skroplonymi pod ciśnieniem gazami i/lub stałymi nośnikami, ewentualnie stosując substancje powierzchniowo czynne, takie jak emulgatory i/lub dyspergatory i/lub środki pianotwórcze. W przypadku stosowania wody jako rozcieńczalnika można stosować np. rozpuszczalniki organiczne jako rozpuszczalniki pomocnicze. Jako ciekłe rozpuszczalniki można stosować zasadniczo związki aromatyczne, np. ksylen, toluen, benzen lub alkilonaftaleny, chlorowane związki aromatyczne lub chlorowane węglowodory alifatyczne, takie jak chlorobenzeny, chloroetyleny lub chlorek metylenu, węglowodory alifatyczne, np. cykloheksan lub parafiny, np. frakcje ropy naftowej, alkohole, takie jak butanol lub glikol oraz ich etery i estry, ketony, takie jak aceton, metyloetyloketon, metyloizobutyloketon lub cykloheksanon, rozpuszczalniki o dużej polarności, takie jak dwumetyloformamid i sulfotlenek dwumetylowy, a także wodę.

Jako skroplone gazowe rozcieńczalniki lub nośniki stosuje się ciecze, które w normalnej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem są gazami, np. gazy aerozolutwórcze, takie jak dwuchlorodwufuorometan lub trójchlorfluorometan. Jako stałe nośniki stosuje się naturalne mączki mineralne, takie jak kaoliny, tlenki glinu, talk, kreda, kwarc, atapulgite, montmorylonit lub ziemia okrzemkowa i syntetyczne mączki nieorganiczne, takie jak kwas krzemowy o wysokim stopniu rozdrobnienia, tlenek glinu i krzemiany. Jako emulgatory i/lub środki pianotwórcze stosuje się emulgatory niejonotwórcze i anionowe, takie jak estry politlenku etylenu i kwasów tłuszczowych, etery politlenku etylenu i alkoholi tłuszczowych, np. estry alkiloarylopoliglikolowe, alkilosulfoniany, siarczany alkilowe, arylosulfoniany i hydrolizaty białka. Jako środki dyspergujące stosuje się np. ligninę, ługi posiarzynowe i metylocelulozę.

Substancje czynne można komponować w postaci preparatów z sacharozą, dokstrozą, dokstrynami, bezwodnym siarczanem wapnia lub półwodzianem siarczanu wapnia.

Preparaty mogą zawierać dodatki innych znanych substancji czynnych, takich jak fungicydy, insektycydy, akarycydy, nematocydy, herbicydy, substancje odstraszające ptaki żerujące, substancje wzrostowe, odżywki dla roślin i substancje poprawiające strukturę gleby. Preparaty zawierają na ogół 0,1–95% wagowych, korzystnie 0,5–90% wagowych substancji czynnej.

Substancje czynne można stosować same, w postaci koncentratów lub przygotowanych z nich przez rozcieńczenie preparatów roboczych, takich jak gotowe do użycia roztwory, emulsje, zawiesiny, proszki i granulaty. Środki stosuje się w znany sposób, np. przez podlewanie, opryskiwanie, opryskiwanie mgławicowe, opylanie, rozsiewanie, zaprawianie na sucho, na mokro, w zawieszinie lub inkrustowanie.

W przypadku stosowania jako fungicydów na liście stężenia substancji czynnych w preparatach roboczych mogą być różne. Na ogół stężenie wynosi 0,0005–0,5% wagowych, korzystnie 0,001–0,2% wagowych.

Do zaprawiania nasion stosuje się na ogół 0,01–50 g/kg, korzystnie 0,5–5 g/kg nasion.

Do dezynfekcji gleby stosuje się 1–1000 g, korzystnie 10–200 g na m³ gleby. W wyższych stężeniach roboczych nowe związki działają również chwastobójczo. Szerokie możliwości stosowania środków według wynalazku potwierdzają niżej podane przykłady.

Przykład I. Testowanie *Phytophthora* (pomidory) działanie zapobiegawcze. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu, emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkilo-arylo-poliglikolowego, woda: 95 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika i koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody zawierającej wymienione dodatki.

Otrzymaną cieczą do opryskiwania opryskuje się do orosienia młode pomidory o 2–4 liściach asymilacyjnych. Rośliny pozostawia się w szklarni przez 24 godziny w temperaturze 20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 70%. Następnie pomidory inokuluje się zawiesiną zarodników *Phytophthora infestans*. Rośliny wprowadza się do komory wilgotnej o wilgotności powietrza wynoszącej 100% i temperaturze 18–20°C. Po 5 dniach ustala się stopień porażenia pomidorów. Otrzymane wartości przelicza się na porażenie w %, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza, że rośliny uległy całkowicie infekcji.

W tablicy I podaje się substancje czynne, stężenia substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica I
Phytophthora (pomidory) działanie zapobiegawcze

Substancja czynna	Porażenie w % przy stężeniu substancji czynnej 0,0025%
związek o wzorze 5 (znany)	41
związek o wzorze 6	36
związek o wzorze 7	25

Przykład II. Testowanie *Phytophthora* (pomidory) działanie lecznicze. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego; woda: 95 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody do żądanego stężenia. Młode sadzonki pomidorów o 2–4 liściach asymilacyjnych inokuluje się wodną zawiesiną zarodników *Phytophthora infestans*. Rośliny pozostawia się na 7 godzin w temperaturze 20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Po krótkim oschnięciu rośliny opryskuje się do orosienia cieczą otrzymaną w wyżej podany sposób i następnie pozostawia się w komorze wilgotnej w temperaturze 18–20°C przy wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Po 5 dniach ustala się porażenie pomidorów. Otrzymane wartości przelicza się na porażenie roślin w %, przy czym 0% oznacza brak porażenia, a 100% oznacza porażenie całkowite.

W tablicy II podaje się badane substancje czynne oraz uzyskane wyniki.

Tablica II
Phytophthora (pomidory) działanie lecznicze

Substancja czynna	Porażenie w % przy stężeniu substancji czynnej 0,025%
związek o wzorze 5 (znany)	61
związek o wzorze 8 (znany)	7
związek o wzorze 9	7
związek o wzorze 10	4
związek o wzorze 11	9
związek o wzorze 12	11
związek o wzorze 7	1
związek o wzorze 6	10

Przykład III. Testowanie Phytophthora (pomidory) działanie systemiczne. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; dyspergator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego; woda: 9,5 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do podlewania o żądanym stężeniu substancji czynnej miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody do żądanego stężenia. Pomidory o 2–4 liściach asymilacyjnych wyhodowane w glebie standardowej podlewa się 3 razy w ciągu tygodnia po 10 cm³ cieczy o podanym stężeniu substancji czynnej w przeliczeniu na 100 cm³ gleby. Tak traktowane rośliny inokuluje się wodną zawiesiną zarodników Phytophthora infestans. Rośliny umieszcza się w komorze wilgotnej w temperaturze 18–20°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej 100%. Po 5 dniach ustala się porażenie pomidorów. Otrzymane wartości przelicza się na porażenie roślin w %, przy czym przez 0% oznacza się brak porażenia, a przez 100% całkowite porażenie roślin.

W tablicy III podaje się substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica, III
Phytophthora (pomidory) działanie systemiczne

Substancja czynna	Porażenie w % przy stężeniu substancji czynnej 100 ppm
związek o wzorze 8 (znany)	0
związek o wzorze 9	1
związek o wzorze 11	0
związek o wzorze 7	0

Przykład IV. Oznaczenie fitotoksyczności. Rozpuszczalnik: 4,7 części wagowych acetonu; emulgator: 0,3 części wagowych eteru alkiloarylopoliglikolowego; woda: 95 części wagowych.

W celu otrzymania cieczy do opryskiwania o żądanym stężeniu substancji czynnej miesza się potrzebną ilość substancji czynnej z podaną ilością rozpuszczalnika, po czym koncentrat rozcieńcza się podaną ilością wody, zawierającej podane dodatki. Otrzymaną cieczę opryskuje się do orosienia młode pomidory. Po oschnięciu rośliny pozostawia się w szklarni w temperaturze 20°C przy względnej wilgotności powietrza wynoszącej około 70%. Ocenia się uszkodzenie roślin i podaje w skali 1–9, w której przez 1 oznacza się brak uszkodzenia, a przez 9 całkowite uszkodzenie lub obumarcie roślin. Obserwację prowadzi się z reguły przez 4 dni.

W tablicy IV podaje się badane substancje czynne, stężenie substancji czynnych oraz uzyskane wyniki.

Tablica V
Oznaczenie fitotoksyczności

Substancja czynna	Uszkodzenie przy stężeniu substancji czynnej 0,2%
związek o wzorze 8 (znany)	8
związek o wzorze 9	2
związek o wzorze 10	3
związek o wzorze 7	5

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają sposób wytwarzania substancji czynnej środka według wynalazku.

Przykład V. Dysperguje się 20 g (0,175 mola) izonitrozocyjanoacetamidu w 50 ml acetonitrylu, po czym szybko dodaje się 25,3 g (0,183 mola) izocyjanianu ω-cyjanopentyli i następnie 50 mg trójetyloaminy jako katalizatora. Reakcja jest egzotermiczna, po jej ustaniu mieszaninę utrzymuje się jeszcze przez 3 godziny w temperaturze 60°C. Następnie chłodzi się, oddziela trudnorozpuszczalne kryształy i przemywa acetonitrylem. Otrzymuje się 42,5 g (96% wydajności teoretycznej) 2-cyano-2-(ω-cyjanopentyloamino)-karbonylooksimino/-acetamidu o wzorze 11 o temperaturze topnienia 150°C. Widmo w podczerwieni (KBr): 3340, 3160, sh 3200–3230, 1770, 1700, 1524 cm⁻¹.

W podobny sposób otrzymuje się związki o wzorze 1 podane w tablicy V.

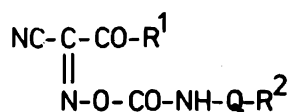
Wytwarzanie półproduktu. W wariantcie b/ stosuje się halogenki kwasów karbaminowych o wzorze 4. Niżej podaje się przykładowo sposób otrzymywania chlorku kwasu ω-cyjanopentylokarbaminowego. Izocyjanian cyjanopentyli [znany z Liebigs Ann. Chem. 562, 104 /1949/] chłodzi się lodem. Przepuszcza się do nasycenia chlorowódór i następnie przez ciekły produkt reakcji przepuszcza się jeszcze chlorowódór przez 20 minut. Po zakończeniu przepuszczania utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w ciągu 2 godzin w temperaturze 30°C pod ciśnieniem 10 tor jednocześnie przepuszczając przez mieszaninę słaby strumień azotu. Otrzymany chlorek kwasu ω-cyjanopentylokarbaminowego ma współczynnik załamania światła $n^{20}_D = 1,4778–1,4781$.

Tablica V

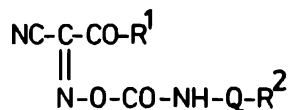
Przykład	R ¹	Q	R ²	Temperatura topnienia (°C)
VI	NH-CO-NH ₂	/CH ₂ / ₅	CN	167 (rozkład)
VII	NH ₂	/CH ₂ / ₁₁	CO-OCH ₃	102
VIII	NH ₂	/CH ₂ / ₁₁	CN	102
IX	NH ₂	/CH ₂ / ₅	CO-OCH ₃	124
X	OCH ₃	/CH ₂ / ₅	CN	93

Zastrzeżenie patentowe

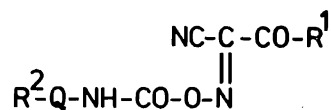
Środek grzybobójczy zawierający substancję czynną i rozcieńczalnik, z n i a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera karbaminiany oksymów pochodnych kwasu izonitrozocyjanooctowego o wzorze ogólnym 1, w którym Q oznacza prosty lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy o 1–11 atomach węgla, R¹ oznacza grupę –NHR³, –NH-CO-NH₂ albo prostą lub rozgałęzioną grupę alkoksylową o 1–5 atomach węgla, przy czym R³ oznacza atom wodoru lub rodnik alkilowy zawierający do 4 atomów węgla, a R² oznacza grupę alkoksykarbonylową, alkenoksykarbonylową lub alkinoksykarbonylową zawierające ogółem do 5 atomów węgla, albo grupę CN.



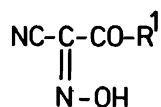
WZÓR 1



WZÓR 1a

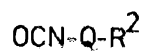


WZÓR 1b

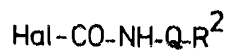


WZÓR 2

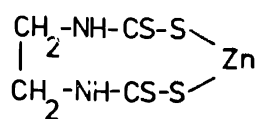
102 003



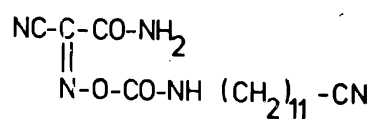
WZÓR 3



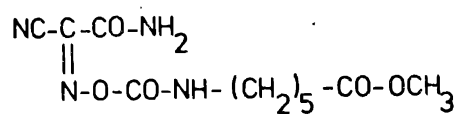
WZÓR 4



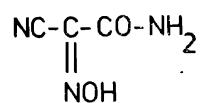
WZÓR 5



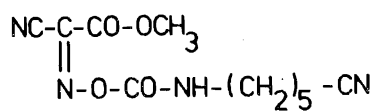
WZÓR 6



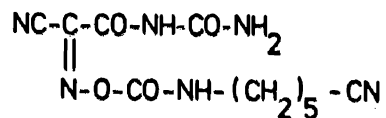
WZÓR 7



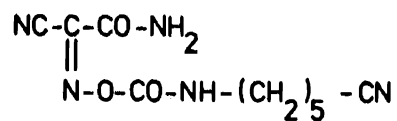
WZÓR 8



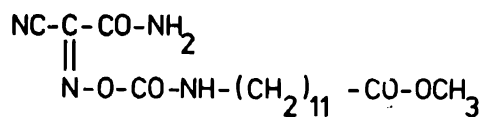
WZÓR 9



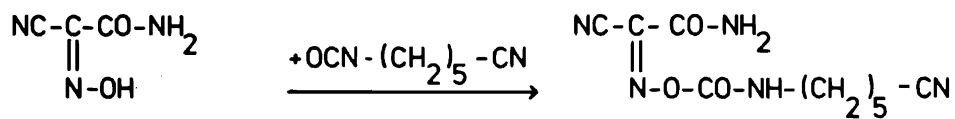
WZÓR 10



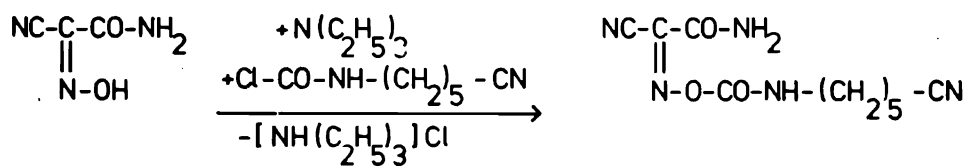
WZÓR 11



WZÓR 12



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2